



Traceurs et formes chimiques du fer dans les particules émises dans l'atmosphère depuis un site sidérurgique : Etude spectroscopique et caractérisation de composés de référence et de particules collectées dans l'environnement.

Hélène Laversin

► **To cite this version:**

Hélène Laversin. Traceurs et formes chimiques du fer dans les particules émises dans l'atmosphère depuis un site sidérurgique : Etude spectroscopique et caractérisation de composés de référence et de particules collectées dans l'environnement.. Chimie. Université du Littoral - Côte d'Opale, 2006. Français. NNT: . tel-01186721

HAL Id: tel-01186721

<https://hal.science/tel-01186721>

Submitted on 25 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université du Littoral - Côte d'Opale

N° d'ordre : ULCO2006.23

THESE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline : CHIMIE

Présentée par

Hélène LAVERSIN

**Traceurs et formes chimiques du fer dans les particules émises
dans l'atmosphère depuis un site sidérurgique :
Etude spectroscopique et caractérisation de composés de
référence et de particules collectées dans l'environnement**

Soutenue le 23 novembre 2006 devant la commission d'examen composée de :

M. B. OUDDANE	Président du Jury
M. J. B. NAGY	Rapporteur
M. Y. NOACK	Rapporteur
Mme T. DESMONTS	Examineur
M. D. COURCOT	Directeur de Thèse
M. A. ABOUKAÏS	Directeur de Thèse

Avant-propos

L'étude menée au cours de ma thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention de recherche engagée depuis 2002 entre la société Arcelor Atlantique et Lorraine, site de Dunkerque et l'Université du Littoral-Côte d'Opale.

De plus, mon travail a été supporté par la Communauté Urbaine de Dunkerque pendant trois années (entre octobre 2003 et septembre 2006).

Ces recherches entreprises au sein du Laboratoire de Catalyse et Environnement E.A.2598, s'inscrivent également dans le cadre des programmes :

- Interreg IIIA, cofinancé par la Communauté Européenne, projet : « Impact des polluants sur l'environnement des Régions Transmanche ».
- Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI), soutenu par la Région Nord-Pas-de-Calais, projet : « Evaluation du comportement et des impacts de l'aérosol d'origine industrielle ».

Remerciements

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur le professeur Antoine Aboukaïs, directeur du Laboratoire de Catalyse et Environnement (LCE), pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je le remercie également pour avoir co-dirigé ma thèse.

Je tiens ensuite à manifester ma reconnaissance à Monsieur Dominique Courcot, professeur au LCE, pour avoir dirigé mes recherches. Un grand merci pour son encadrement pendant ces trois années, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ainsi que pour ses conseils qui m'ont permis de mener à bien mon travail. Nos nombreuses discussions et ses encouragements ont permis la faisabilité de cette thèse dans un contexte plus que favorable.

Je voudrais également exprimer mes profonds remerciements à Monsieur le Professeur B. Ouddane de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

A Messieurs J. B. Nagy, Professeur des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur et Y. Noack, directeur de recherches à l'Université d'Aix-Marseille III pour avoir apporté leur caution scientifique en acceptant de juger ce travail.

A Madame T. Desmonts, ingénieur chez Arcelor Atlantique et Lorraine pour avoir participé à ce jury en qualité d'examineur. Mais aussi, pour ses conseils et son accueil lors des réunions avec la société Arcelor Atlantique et Lorraine.

Je leur adresse mes plus sincères remerciements.

Je remercie Madame Elena Zhilinskaya, ingénieur d'études au LCE pour le temps qu'elle a su consacrer aux analyses de mes échantillons par Résonance Paramagnétique Electronique, pour sa gentillesse et pour son aide précieuse lors de l'exploitation des résultats de RPE. Mes remerciements vont également à Madame Lucie Courcot, ingénieur d'études au Service de Microscopie de Wimereux, pour le précieux qu'elle a su consacrer à l'analyse MEB de mes nombreux échantillons.

Je remercie ensuite tous les membres du laboratoire, Messieurs Edmond Abi-Aad, Saâd Bouhsina, Renaud Cousin, Jean-François Lamonier et Stéphane Siffert pour leur sympathie et pour leur contribution à mon travail. Plus particulièrement, j'adresse mes sincères

remerciements à Jean-François pour m'avoir encadrée lors des mes stages (Licence, Maîtrise et DEA) ainsi que pour tous ses conseils lors de mes débuts au laboratoire.

Je remercie vivement tout le personnel du Centre Commun de Mesure, Monsieur Fabrice Cazier, Mesdames Agnès Mercier, Habiba Nouali et Dorothée Dewaele pour leur aide qu'elle soit matérielle ou humaine lors des prélèvements « l'hiver dans la zone industrielle de Dunkerque » ainsi que pour leur sympathie.

Viennent ensuite tous mes collègues ATER, doctorants et stagiaires qui sont actuellement au LCE :

Fred Wyrwalsky en premier, depuis toutes ces années ... une sorte de binôme de labo !!
Et ensuite ...

Cédric Gennequin dit Ced !! Dany Hleis, Elias Saab, Mahsa Hosseini, Mohammed Lamallem, Houda El Ayadi, Samer Aouad dit Tony Montana ?? et Serge Kouassi ... pour leur gentillesse, certains pour m'avoir appris à parler quelques mots de leur langue maternelle, pour les cafés, les discussions scientifiques (ou non !!), pour m'avoir supportée dans les deux sens du terme ... !! Un grand merci !!

Je n'oublie pas ceux qui sont passés par le laboratoire et avec qui je suis restée en contact :

Fred Ledoux qui m'a appris beaucoup sur les particules atmosphériques, le montage du matériel, le MEB ... et pour tous les sandwiches de la friterie de la zone industrielle de Dunkerque qu'on a mangé sur la Digue du Break au son de notre groupe électrogène ...

Lucette Haingomalala Tidahy pour sa sympathie et son soutien.

Madonna Labaki pour sa gentillesse infinie, pour toutes nos discussions, pour son aide lors de mes stages ... et à qui je suis très fière d'avoir « appris » le patois de l'audomarois et le bowling ...

Je ne saurais oublier, Jenny Carpentier qui a consacré beaucoup de temps lors de sa thèse pour me former sur les manipes du labo, pour sa patience, son amitié, son caractère et pour tout ce que nous avons partagé ...

Je remercie tout le personnel de la Maison de la Recherche pour leur sympathie et la bonne ambiance générale qu'ils instaurent. En particulier,

Philippe Blach, mon collègue organicien, pour avoir passé des nombreuses heures sur la « chaise des invités » de mon bureau, pour nos discussions, pour ton soutien et surtout ta gentillesse.

Mes collègues physiciens et chimistes, Céline Leroy, Damien Bigourd, Patrick Augustin, Stéphane Plus, Frank Hindle, François Delattre, ... pour toutes nos discussions, nos pauses aux 3B, les pizzas, et surtout pour m'avoir fait découvrir et aimer le carnaval de Dunkerque ... et plus sérieusement pour leur gentillesse, leur soutien et leur amitié ...

Mais aussi, Madame Francine Cazier et Monsieur Philippe Hus pour leur aide et leurs conseils (enseignement, insertion professionnelle, ...). Monsieur Denis Bitouzé pour ses cours de L^AT_EX qui m'ont fait gagné beaucoup de temps lors de la rédaction !

Je remercie enfin ma famille qui m'a toujours soutenu et sans qui je ne serais arrivée à obtenir mon doctorat ... Ainsi que Julien pour m'avoir « accompagnée » pendant la phase de rédaction : à deux, c'est mieux!! pour son soutien, ses encouragements et tout simplement pour sa présence ...

Je ne saurais terminer sans remercier tous ceux que j'ai oublié ... A tous, un grand MERCI!!

Table des matières

Introduction	7
1 Bibliographie	12
1.1 Les particules atmosphériques - Généralités	12
1.1.1 Définition	12
1.1.2 Origine et composition des aérosols atmosphériques	14
1.2 Particules dans la région de la mer du Nord	15
1.3 Les rejets industriels d'aérosols dans le Nord-Pas-de-Calais	21
1.3.1 L'industrie en Nord-Pas-de-Calais	21
1.3.2 Les émissions particulières industrielles - Chiffres et localisation . .	21
1.3.3 Caractéristiques des particules émises dans le bassin dunkerquois . .	23
1.4 Les poussières d'origine sidérurgique	25
1.4.1 Le site sidérurgique Arcelor de Dunkerque	25
1.4.2 Caractéristiques des poussières sidérurgiques	28
2 Partie expérimentale	31
2.1 Méthode et conditions de prélèvements	31
2.1.1 Prélèvements pour l'étude des émissions du site sidérurgique	31
2.1.2 Sites de prélèvement dans l'environnement	31
2.1.3 Le matériel de prélèvement	32
2.2 Techniques d'analyses	35
2.2.1 La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	35
2.2.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)	41
2.2.3 La Diffraction des Rayons X (DRX)	44
2.2.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	46

2.2.5	Les Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG)	47
3	Etude spectroscopique des composés de référence	48
3.1	Synthèse des composés de référence	50
3.2	Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique	51
3.3	Diffraction des Rayons X	53
3.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	58
3.5	Résonance Paramagnétique Electronique	64
4	Etude à la source des poussières émises par le site sidérurgique	75
4.1	Le parc de stockage des matières premières	76
4.1.1	Les minerais de fer	76
4.1.2	Les agents de mélange	81
4.2	Rejets des cheminées des chaînes d'agglomération	89
4.3	Caractérisation des rejets des secteurs hauts- fourneaux et aciérie	96
4.3.1	Poussières émises au niveau de la halle de coulée de haut-fourneau .	98
4.3.2	Poussières émises par le secteur aciérie	101
4.4	Stockage et traitement des co-produits	107
4.5	Analyse par RPE des échantillons de poussières provenant des sources émet- trices du site sidérurgique	112
5	Recherche de la contribution du site sidérurgique dans l'environnement	120
5.1	Étude des poussières atmosphériques d'origine non-industrielle	120
5.1.1	Analyse individuelle des particules et morphologie par MEB-EDX .	123
5.1.2	Analyses des poussières par DRX et par spectroscopie IR	132
5.2	Étude des poussières atmosphériques d'origine industrielle	133
5.2.1	A proximité du site sidérurgique	135
5.2.2	En milieu urbain sous l'influence du site sidérurgique	144
5.3	Analyse par RPE des poussières collectées dans l'environnement	150
	Conclusion	156
A	Résultats d'analyse individuelle des poussières prélevées dans l'environnement	168

Introduction générale

Au cours de ces vingt dernières années, la qualité de l'air est progressivement devenue un sujet d'importance dans les questions de société. Les premières préoccupations se sont portées sur les nuisances liées à la présence de composés gazeux, tels que les composés organiques volatils (COV), le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_x), et qui étaient retrouvés dans l'air dans des concentrations relativement élevées.

La problématique liée aux particules en suspension dans l'air n'est apparue qu'en un deuxième temps. Tout comme les COV, SO_2 et NO_x , des particules fines sont omniprésentes dans l'atmosphère et différentes études d'évaluation de leurs impacts tendent à montrer :

- une influence des particules fines sur les processus chimiques de l'atmosphère,
- un effet négatif sur la santé humaine et sur notre environnement,
- mais aussi, un rôle sur des phénomènes physiques de l'atmosphère pouvant se répercuter sur le climat.

Acquérir une meilleure connaissance des propriétés des particules passe indéniablement par leur caractérisation physico-chimique. Celle-ci peut s'avérer complexe car les particules issues d'une masse d'air proviennent généralement de diverses origines et correspondent alors à un mélange associant à la fois des fractions minérales, carbonées et organiques.

L'origine des particules fines en suspension dans l'air peut être très variée. A l'échelle de la planète, de nombreuses sources d'émissions naturelles de poussières sont bien connues (érosion des sols, embruns marins, éruption volcanique, ...), mais dans les pays à forte densité de population, les activités humaines sont responsables de l'émission de différents types de particules, pour certains, bien particuliers. En exemple, les émissions automobiles correspondent à un assemblage de noyaux carbonés, intimement liés à des composés organiques produits lors de combustions incomplètes. Cette exposition à de telles particules

peut être particulièrement conséquente à proximité de grands axes routiers et d'agglomérations urbaines. Par ailleurs, certaines activités industrielles sont également émettrices de particules fines, avec dans ce cas, des caractéristiques physicochimiques qui dépendront directement des matières premières employées mais aussi des procédés mis en jeu.

En prenant conscience des différents impacts des particules fines, la Communauté Européenne a défini des valeurs limites de teneur admise dans l'air extérieur des pays membres. Ainsi, depuis le 1er janvier 2005, la valeur limite journalière de particules de taille inférieure à 10 micromètres (PM10) est de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, à ne pas dépasser plus de 35 jours dans une année. L'objectif de qualité pour 2010 est d'abaisser cette valeur à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Notre région Nord-Pas-de-Calais accueille à la fois une importante population et fait partie des régions françaises les plus industrialisées. En 2004 et selon la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), plus de 7300 tonnes de poussières ont été émises par le secteur industriel dans cette région et 60% de ces émissions concernent uniquement la zone industrielle de Dunkerque.

Au regard des relevés effectués sur les principales villes du littoral de la Côte d'Opale, Dunkerque, Calais et Boulogne-sur-Mer, les évolutions mensuelles de teneur en PM10 sont très similaires et s'expliquent essentiellement à partir des conditions météorologiques.

Néanmoins à Dunkerque, sur des stations de suivi de la qualité de l'air situées à proximité de l'industrie, il a pu être évalué que l'activité du site sidérurgique Arcelor pourrait contribuer à l'augmentation de la teneur en PM10 de l'ordre de 5 à 30% lorsque les conditions météorologiques sont défavorables.

De part le processus de fabrication de l'acier, le fer est l'élément le plus attendu dans les rejets particuliers atmosphériques d'un site sidérurgique. Cependant, un tel site ne peut pas être considéré comme une source unique depuis laquelle un seul type de poussières atmosphériques serait émis. En effet, un site sidérurgique regroupe toutes les installations nécessaires à la fabrication de l'acier (matières premières, aciérie, ...) et chacune de ces unités doit être considérée comme une source de poussières à part entière. Ainsi, chaque unité du site peut émettre des poussières atmosphériques dont les caractéristiques physicochimiques seront différentes et dépendront des matières employées et des traitements appliqués.

Le but de ce travail est de caractériser de façon qualitative, les poussières atmosphériques émises par les différentes unités du site sidérurgique Arcelor de Dunkerque par une analyse multi-techniques. Les spécificités des émissions de chaque unité seront relevées et serviront de traceurs des émissions du site.

Pour l'industriel, ce travail va permettre de compléter l'appréhension de la question de l'impact des émissions de particules sur l'agglomération de Dunkerque.

En effet, jusqu'à présent Arcelor entreprenait essentiellement une analyse quantitative réalisée à partir de l'application des modèles de dispersion. L'utilisation de traceurs lui permettra de mieux identifier l'installation en cause lors d'une augmentation de la teneur en PM10 qui serait liée à l'activité du site sidérurgique.

Ce problème ne concerne pas uniquement le bassin dunkerquois ou la région Nord-Pas-de-Calais. En effet, quasiment tous les pays européens possèdent un voire plusieurs sites de production d'acier sur leur sol. C'est en exemple le cas de l'Angleterre qui possède quatre sites sidérurgiques ou encore l'Allemagne qui en possède cinq. Quant à la France, trois sites sidérurgiques sont présents sur son territoire.

Ce travail s'articulera autour de cinq chapitres.

La première partie rappelle d'abord, des généralités sur les particules atmosphériques. Puis, les connaissances actuelles sur les émissions de poussières dans les régions de la mer de Nord et du Nord-Pas-de-Calais sont décrites, avant de s'intéresser plus particulièrement au cas des sites sidérurgiques.

Le second chapitre correspond à une partie expérimentale dans laquelle sont décrits la méthode de prélèvement des poussières atmosphériques, le matériel utilisé ainsi que les sites où a été installé le matériel. Les diverses techniques physico-chimiques et spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des particules sont ensuite présentées ainsi que les conditions dans lesquelles ces analyses ont été effectuées. Il s'agit de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), de la Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse X (MEB-EDX), de la Diffraction des Rayons X (DRX), de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (spectroscopie IR) et des Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG).

Le chapitre 3 présente les résultats d'une étude sur les différents oxydes de fer qui sont synthétisés au laboratoire et qui correspondent à des formes chimiques susceptibles d'être rencontrées dans l'environnement et qui seront considérés comme des références pour la suite de ce travail.

En effet, diverses études ont montré que dans la matière particulaire atmosphérique, le fer est présent sous différentes formes dans l'environnement : l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et parfois la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$).

Ainsi, les propriétés physico-chimiques de ces quatre composés ont été étudiées. Les solides ont été caractérisés par diffraction de rayons X et leur décomposition thermique sous atmosphère oxydante a été suivie par analyse thermique et spectroscopie IR.

L'étude par résonance paramagnétique électronique a ensuite été entreprise afin de déterminer les propriétés magnétiques des différents oxydes de fer rencontrés dans les poussières atmosphériques. Ces données contribueront à l'attribution des signaux RPE reliés aux espèces Fe(III) présentes dans les particules étudiées.

Les chapitres suivants ont pour objet l'étude des particules atmosphériques émises sur le bassin dunkerquois.

Le chapitre 4 concerne l'étude des rejets du site sidérurgique Arcelor de Dunkerque. Les unités potentiellement émettrices de poussières atmosphériques ont été mises en évidence et des prélèvements ont été effectués pour chacune d'entre elles. Ainsi des particules provenant des matières premières, de l'agglomération des minerais, des hauts-fourneaux, de l'aciérie et de la station de traitements des co-produits ont été caractérisées par différentes techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

Le but de cette analyse multi-techniques est la recherche de traceurs spécifiques à chaque unité du site sidérurgique.

Le chapitre 5 présente les résultats de caractérisation des poussières atmosphériques prélevées selon plusieurs critères. L'étude de particules collectées en environnement non industriel (côtier, urbain ...) a d'abord été entreprise afin d'obtenir des informations sur le « bruit de fond » particulaire de la ville de Dunkerque. Des prélèvements ont ensuite été effectués autour du site Arcelor de Dunkerque afin de valider les traceurs de l'activité sidérurgique qui ont été mis en évidence dans le chapitre 4.

Avant de conclure sur la globalité des travaux présentés dans ce manuscrit, notre

approche multi-technique a été appliquée à deux prélèvements de particules effectués dans la ville de Dunkerque. Une contribution du site sidérurgique a été mise en évidence dans ces poussières grâce à la détection de certains traceurs de son activité.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Les particules atmosphériques - Généralités

1.1.1 Définition

Les particules fines en suspension dans l'air représentent une partie des aérosols atmosphériques qui sont définis comme étant des particules ou micro-gouttelettes de petite taille en suspension dans un milieu gazeux en l'occurrence l'air ambiant. Leur vitesse de sédimentation étant faible, ces particules peuvent être transportées sur de très longues distances et sont responsables de la pollution dite diffuse.

Ces poussières regroupent une large gamme de particules de taille variable qui peuvent être d'origine naturelle (érosion des sols, embruns marins, ...) ou anthropique (industries, transport, ...) (cf. figure 1.1). De plus, leur composition chimique peut être très diverse et dépend de leur mode de formation ainsi que des sources d'émission.

Un aérosol est dit primaire, si il est émit directement par une source. Tandis qu'un aérosol est dit secondaire, si il est formé à la suite de réactions dans l'air entre un aérosol primaire et un gaz présent dans l'air (SO_2 ou NO_x , par exemple) ou à la suite de réactions entre des composés initialement gazeux [2].

Il existe également un autre type de particules atmosphériques : les poussières sédimentables. Leur diamètre est toujours supérieur à $10\ \mu\text{m}$. En raison de leur taille et leur masse relativement élevée, elles ont tendance à se déposer à proximité de leur source d'émission. Elles ne sont pas considérées comme directement dangereuses pour la santé mais plutôt gênantes pour la qualité de vie.

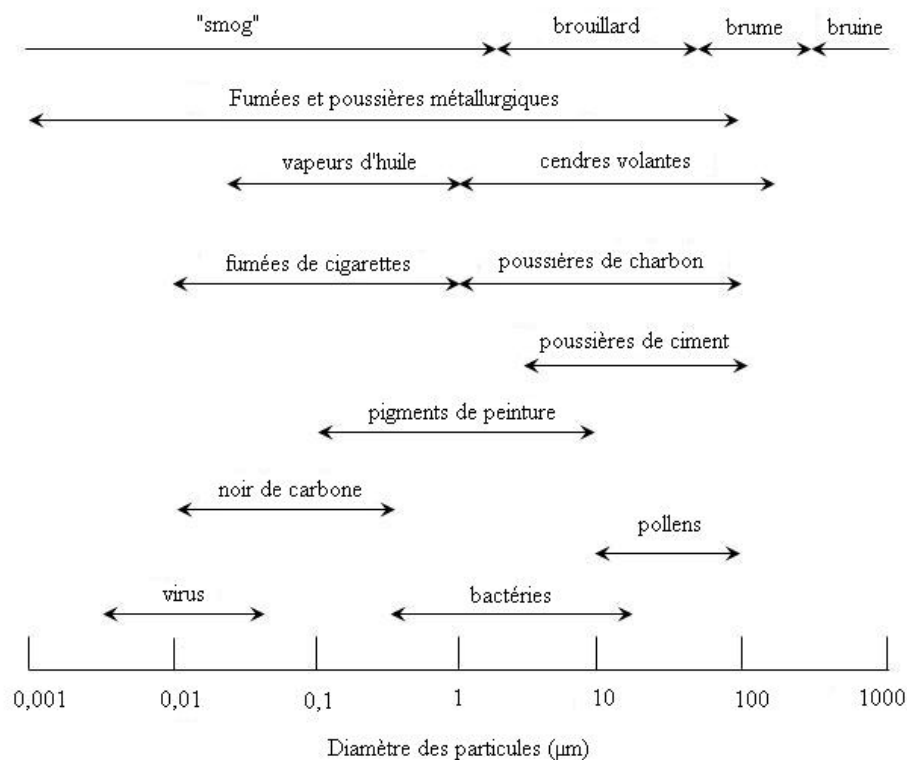


FIG. 1.1 – Gamme de taille de différents aérosols atmosphériques [1]

Depuis la mise en évidence assez récente d'effets sur la santé humaine mais aussi sur notre environnement, les particules atmosphériques font l'objet de nombreuses études scientifiques.

En général, les particules en suspension dans l'air ont un impact néfaste sur la santé humaine. En effet, les particules de plus petit diamètre sont facilement inhalables (taille $< 2,5 \mu\text{m}$) et leur toxicité dépend de leur nature chimique et de leur taille [3, 4]. Elles sont responsables d'irritation des voies respiratoires. De plus, si elles sont composées de substances toxiques (métaux lourds, composés organiques, ...), elles peuvent être à l'origine de pathologies plus graves [5].

Les poussières ont également un effet sur l'environnement. D'une part, elles affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre par absorption et/ou diffusion d'une partie des rayonnements solaires et telluriques. De plus, elles interviennent dans la formation des nuages et influencent leur durée de vie et leurs propriétés optiques. D'autre part, les aérosols peuvent véhiculer des polluants comme les composés organiques volatils, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ou encore les métaux lourds. Ces associations chimiques au sein des aérosols se traduisent dans certains cas par des réactions

chimiques qui se produisent dans l'atmosphère.

1.1.2 Origine et composition des aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques peuvent être émis par des sources naturelles ou par des sources anthropogéniques, c'est-à-dire liées aux activités humaines.

Les aérosols naturels :

- les aérosols terrigènes ou continentaux,

Ces poussières sont mises en suspension dans l'air par l'action du vent sur les sols ainsi que par l'érosion naturelle des roches. Ce phénomène est plus intense dans les régions arides ou désertiques. Les éléments les plus fréquemment rencontrés dans ces aérosols dépendent de la composition de la croûte terrestre dans leur région d'émission. Les éléments Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti ... sont les principaux éléments formant la croûte terrestre [1].

- les aérosols marins,

Les mers et les océans sont une importante source d'aérosols atmosphériques. Ces aérosols sont générés lors du processus des embruns marins et sont constitués de sels marins riches en Na, Cl, Ca, K, S, Mg [1].

- les aérosols issus d'éruptions volcaniques,

Les poussières et les cendres éjectées lors d'éruptions volcaniques sont constituées en majorité de silicates et d'oxydes métalliques, tels que SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 [1].

- autres sources naturelles,

Les poussières extraterrestres, les feux de forêts, les particules biogéniques (pollens, spores, bactéries, ...).

Ces sources naturelles émettent des aérosols primaires. Ces aérosols sont ensuite capables de réagir dans l'atmosphère avec des gaz (ex. : SO_2 , NO_x) lors de conversion gaz-particules pour former des aérosols secondaires comme les sels marins transformés par exemple.

Les aérosols anthropogéniques :

Les principales sources anthropiques à l'origine de l'émission des particules dans l'atmosphère sont les suivantes :

- le secteur industriel (industrie des matériaux de construction, métallurgie, sidérurgie, cokerie, industries chimiques et pétrochimiques, incinération d'ordures ménagères, ...),
- les combustions fixes, qui correspondent aux installations thermiques,
- les sources mobiles, principalement le trafic routier.

Il est estimé que près de 50% des émissions anthropiques sont provoquées par des procédés industriels, 25% par les combustions fixes et les derniers 25% par des sources mobiles [6].

Que les poussières soient d'origine naturelle ou anthropique, il est parfois utile de classer leur source selon le type d'émission :

- les émissions canalisées ou ponctuelles (ex. : rejets de cheminées),
- les émissions fugitives, elles échappent à un système de collecte ou de captation,
- les émissions diffuses, elles sont produites par des sources étendues, (ex. : envols à partir d'un tas de matières premières, d'une carrière, ...) ou par un grand nombre de sources de contributions faibles, qui ne peuvent pas être distinguées individuellement. Les combustions liées au chauffage domestique ou encore aux automobiles en constituent un exemple.

1.2 Particules dans la région de la mer du Nord - Composition chimique et morphologie

Différentes études ont été menées dans la région de la mer du Nord [7, 8, 9, 10]. En effet, cette zone de l'Europe est caractérisée par une forte densité de population et s'avère être très industrialisée. Dans la plupart de ces études, des prélèvements de poussières atmosphériques ont été effectués en mer et en milieu côtier, le matériel étant disposé sur un bateau. Ainsi, selon les directions de vent, des aérosols ont pu être collectés sous

l'influence de la mer, sous l'influence du continent (Belgique et Nord de la France) ou sous l'influence de l'Angleterre.

Le but de ces diverses études est la caractérisation chimique des particules atmosphériques. En effet, à partir de ces données, les auteurs espèrent obtenir un lien entre la composition élémentaire des particules et leur lieu d'émission.

Pour acquérir ces données, les auteurs utilisent l'analyse individuelle des particules qui permet d'obtenir la composition chimique détaillée de chaque particule, en plus d'informations sur leur morphologie et sur leur taille. Ces données ont ensuite été combinées aux données météorologiques [7] ou aux rétrotrajectoires des masses d'air [8, 9, 10] afin de remonter à l'origine d'émission des poussières ou de comprendre leur comportement et leur devenir lors de leur transport dans l'atmosphère.

Ainsi, à partir des résultats d'analyse individuelle issus de ces études, il est possible d'établir une liste des différentes classes de particules fréquemment rencontrées dans la région de la mer du Nord. Le nom de chaque groupe est choisi en fonction du composé majoritairement présent dans chaque classe :

Les particules riches en sels marins

Ces particules sont principalement générées par le phénomène des embruns marins ou éclatement de gouttelettes d'eau de mer. Leur composition est dominée par la présence des éléments Na et Cl mais elles peuvent également contenir Mg, K ou Ca en faible quantité, leur taille peut varier entre 1 et 15 μm , ces particules se présentent sous forme cubique ou rectangulaire mais parfois aussi sans forme régulière (cf. figure 1.2).

Des particules riches en sulfates ou en nitrates peuvent également être rencontrées dans les poussières provenant de la mer. En effet, des composés tels que NaCl sont connus pour réagir avec d'autres espèces présentes dans l'atmosphère comme l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Cette réaction mène à la formation des composés tels que Na_2SO_4 ou NaNO_3 et d'un dégagement gazeux chloré [14]. Les particules de Na_2SO_4 et NaNO_3 sont souvent appelées « sels marins transformés ».

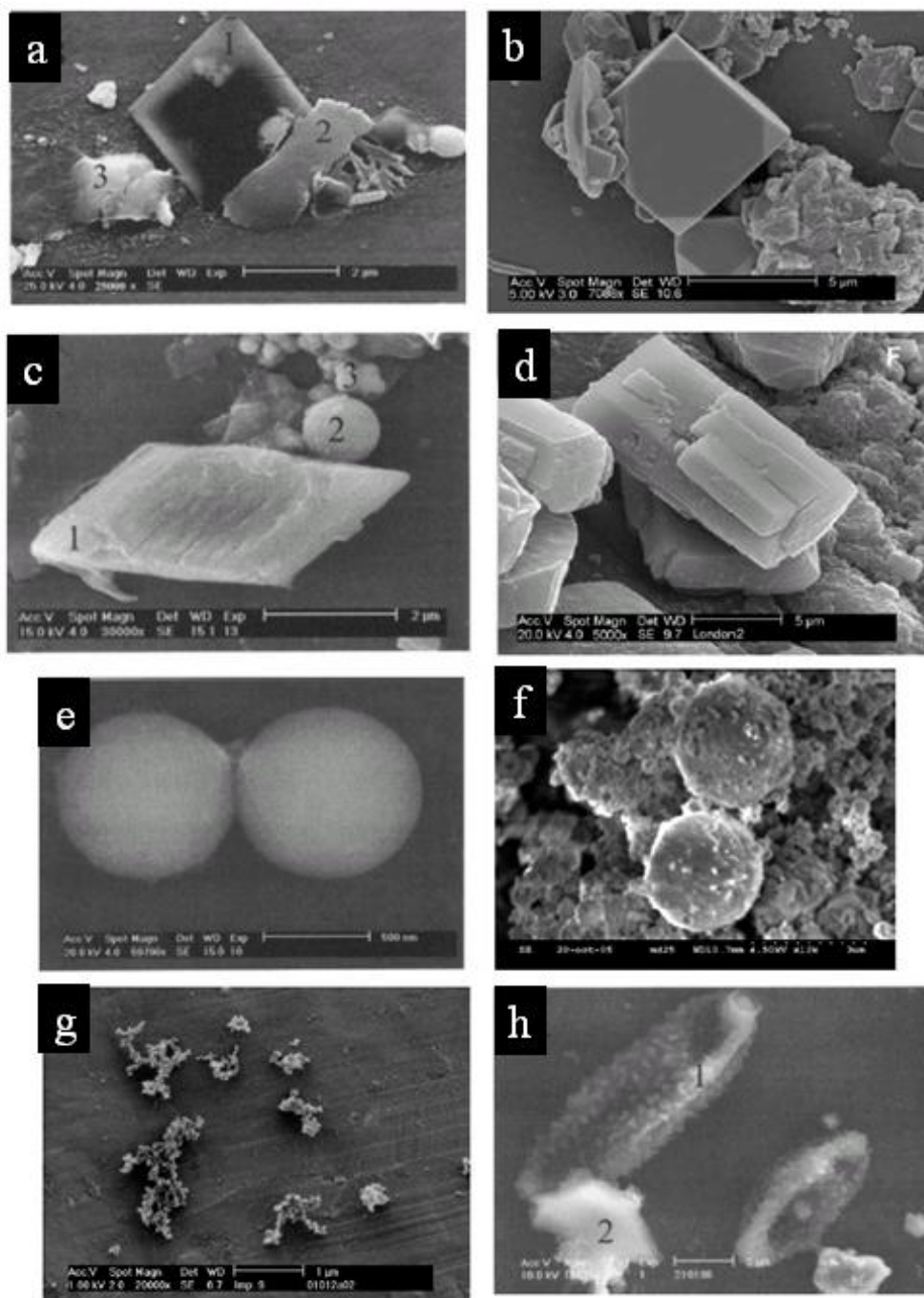


FIG. 1.2 – Clichés MEB montrant les différents types de particules décrits dans ce paragraphe. (a)-1 : sel marin cubique, -2 sel marin de forme irrégulière [7]; (b) sel marin cubique [11]; (c)-1 et (d) particule de gypse anguleuse [11]; (e) Al-Si d'origine anthropique [7]; (f) particule riche en fer d'origine industrielle [12]; (g) suies [13]; (h) particule biologique [7].

Les particules contenant du calcium

Dans les particules atmosphériques, le calcium est souvent rencontré soit associé à des ions carbonates sous la forme de calcite, CaCO_3 , soit associé à des ions sulfates souvent sous la forme de gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La calcite peut être émise par l'érosion des sols mais peut également avoir une origine industrielle. En effet, la calcite est un composé utilisé comme matière première dans l'industrie du ciment, du verre ou de la fonte mais aussi comme agent désulfurant dans les centrales thermiques afin de favoriser l'oxydation de SO_2 en SO_3 qui est ensuite neutralisé pour conduire à l'obtention de sulfates.

Le gypse peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique. En effet, il peut être émis par l'érosion des sols, par la dégradation des matériaux de construction ou encore par l'industrie lors de procédés de combustion [15, 16, 17]. Cependant, le gypse peut également être formé lors de réactions atmosphériques entre la calcite, CaCO_3 et l'acide sulfurique en présence d'humidité [14, 16, 18].

Les particules de gypse possèdent souvent une forme anguleuse (cf. figure 1.2).

Il est difficile de déterminer avec certitude, l'origine des particules de calcite et de gypse étant donnée la multitude de sources d'où elles peuvent provenir et leur relative abondance au sein de la fraction particulaire des aérosols.

Les particules contenant des aluminosilicates

Les éléments majeurs contenus dans ce type de particules sont : Al, Si. Cependant, d'autres éléments peuvent être présents en plus faible quantité (Na, Mg, Mn, K, Ca, Fe ...). Parfois, les particules d'aluminosilicates ont interagi avec des particules riches en sels marins et sont caractérisées par la présence de Al, Si, Na et Cl, en tant qu'éléments majoritaires.

Les aluminosilicates peuvent être émis par des réenvols de poussières des sols mais aussi par l'industrie (combustion du charbon). La composition chimique de ces deux types d'aluminosilicates peut être assez identique mais il est néanmoins possible de les différencier par leur morphologie. Les particules d'aluminosilicates d'origine naturelle ne possède pas de forme spécifique, tandis que les particules d'origine anthropique auront une forme sphérique caractéristique et seront attribuées à des cendres (en anglais : « fly-ash ») (cf. figure 1.2) [7].

Les particules riches en Si

Ces particules sont principalement composées de SiO_2 possédant la structure cristalline quartz ou sous forme amorphe. Elles peuvent provenir du réenvol des poussières des sols, en particulier des zones littorales ou peuvent être émises dans l'atmosphère lors de la combustion de coke ou de charbon. Dans un échantillon de poussières d'origine anthropique, les particules riches en Si sont souvent associées à des particules d'aluminosilicates de forme sphérique [7].

Les particules riches en Si, d'origine naturelle possèdent des formes irrégulières.

Les particules riches en Fe

Le fer est le métal de transition le plus abondant dans les aérosols atmosphériques [19, 20]. Les principales sources de particules contenant du fer sont les poussières de sols, les émissions industrielles, les émissions des centrales à charbon et à fuel, les échappements des véhicules et d'autres sources naturelles (volcans, ...) [21, 22].

Dans les particules d'origine naturelle, le fer est principalement rencontré associé à des silicates ou des aluminosilicates (biotite, olivine, ...) mais il peut également être présent sous forme oxyde (goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou magnétite Fe_3O_4) [22].

Dans les poussières d'origine anthropique, les oxydes de fer sont en plus forte proportion que dans les particules naturelles. Ces particules possèdent un diamètre pouvant aller de $1\mu\text{m}$ (voire $< 1\mu\text{m}$) à $10\mu\text{m}$. Les particules plus larges résultent en fait d'une agglomération des particules de diamètre plus petit [22] (cf. figure 1.2).

Les particules riches en fer peuvent parfois être associées à de faibles quantités de Mn, de Zn ou de Ni, mais aussi à du soufre (pyrite ou sulfate de fer). Dans ce cas, leurs émissions sont attribuées aux activités sidérurgiques et métallurgiques pour les oxydes de fer et pour les particules contenant les éléments Fe-Zn-Mn. Les particules contenant Fe et S peuvent être reliées à des procédés de combustion ou être créées par des réactions gaz-particules entre une particule riche en fer et du SO_2 gazeux par exemple.

Selon Hoffmann et al. [22], les poussières riches en fer dans lesquelles les oxydes de fer (principalement hématite et magnétite) sont abondants et de petite taille, possèdent une origine anthropique. De plus, divers auteurs ont détecté un grand nombre de particules riches en fer possédant une forme sphérique et un petit diamètre ($< 1\mu\text{m}$) lors de

prélèvements sous influence industrielle) [11, 23].

Selon Van Malderen et al. [10] en 1992, et de Hoog et al. [8] en 2000, l'abondance de particules riches en fer dans les poussières prélevées dans la mer du Nord peut être expliquée par la présence de zones industrielles denses localisées dans la moitié Nord de la France, de Dunkerque jusqu'au Havre.

Les particules riches en carbone

Ebert et al. [7] ont étudié les particules riches en carbone, collectées dans la mer du Nord en 1996. En effet, ces particules ont rarement été étudiées dans cette région. Ces particules peuvent être réparties de la façon suivante :

- les suies, qui correspondent à un agglomérat de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 10 et 50 nm. La taille de l'agglomérat global peut atteindre plusieurs dizaines de microns (cf. figure 1.2). Ces composés peuvent être émis par des procédés de combustion (moteurs de véhicules, industries).
- les particules biologiques, qui peuvent être des pollens, des spores ou encore des bactéries. Elles sont facilement reconnaissables par leur morphologie spécifique (cf. figure 1.2).

Les autres particules

D'autres particules ont été rencontrées, cependant leur abondance ne représente que quelques pourcents du nombre total de particules recueillies sur un filtre et dépend essentiellement de l'influence sous laquelle ont été collectées les poussières. Ces particules ont souvent une origine industrielle, elles peuvent être constituées :

- d'oxyde de titane (particules sphériques d'un diamètre autour de 200 nm),
- de soufre,
- de carbone et de soufre parfois associés au Cl,
- de plomb,
- de métaux (Cu, Zn, ...),
- ...

1.3 Les rejets industriels d'aérosols dans le Nord-Pas-de-Calais

L'industrie est considérée comme responsable de 50% des rejets anthropiques de poussières atmosphériques [6]. Les principaux secteurs émetteurs sont :

- l'industrie des matériaux de construction (cimenteries),
- l'industrie des métaux ferreux et non ferreux (sidérurgies, métallurgies),
- les cokeries, pendant la phase de défournement du coke,
- l'industrie chimique et pétrochimique,
- l'industrie du bâtiment (travaux de chantiers),
- l'industrie des engrais,
- l'incinération des ordures ménagères.

1.3.1 L'industrie en Nord-Pas-de-Calais

La région Nord-Pas-de-Calais compte environ 4 millions d'habitants (soit 7% de la population française) sur une superficie de 12 400 km². C'est la deuxième région industrielle de France (hors Ile-de-France), avec des pôles d'activités dans divers domaines. Le secteur industriel emploie plus de 263 000 salariés et comptait 13 500 établissements en 2002 [24].

Les secteurs prédominants sont pour cette région :

- l'industrie agro-alimentaire,
- l'industrie automobile,
- la métallurgie et la transformation des métaux,
- l'industrie textile,
- la chimie,
- l'industrie ferroviaire,
- l'industrie du verre.

1.3.2 Les émissions particulières industrielles - Chiffres et localisation

Tous les secteurs industriels habituellement recensés comme émetteurs potentiels de poussières atmosphériques sont représentés dans la région. Les figures 1.3 et 1.4 montrent

la répartition des émissions de poussières par secteur industriel et par secteur géographique (source : DRIRE) [25].

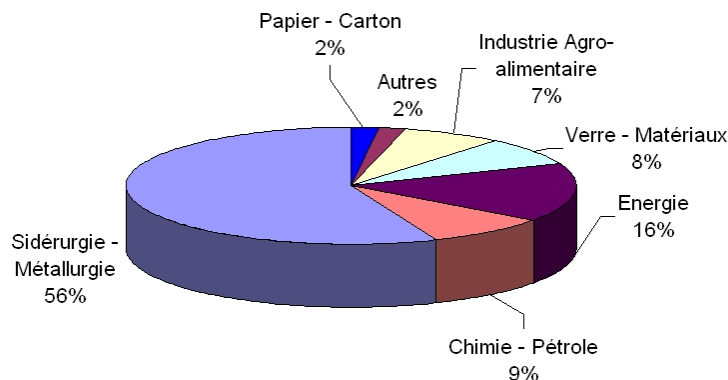


FIG. 1.3 – Répartition des émissions de poussières par secteur industriel en 2004 [25]

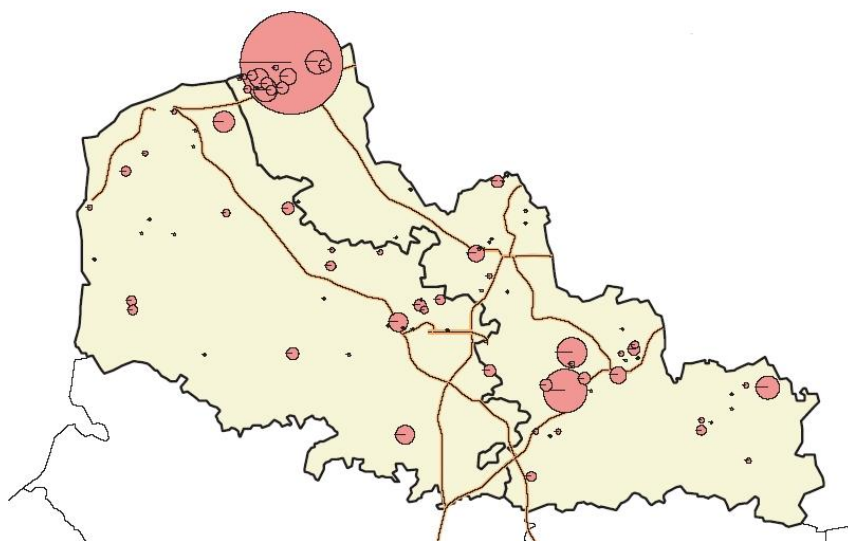


FIG. 1.4 – Répartition géographique des émissions de poussières en 2004 [25]

Comme le montrent ces figures, la zone industrielle de Dunkerque est la zone géographique la plus émettrice et la sidérurgie est le premier secteur responsable des émissions. En 2004, on a estimé que l'activité industrielle du bassin dunkerquois était responsable d'environ 65% des émissions de particules dans la région Nord-Pas-De-Calais. Les autres zones d'émissions sont principalement dues aux centrales thermiques.

1.3.3 Caractéristiques des particules émises dans le bassin dunkerquois - Bilan des connaissances

Notre laboratoire a été associé à une étude récente réalisée sur le bassin dunkerquois. En 2004, Ledoux et al. [26] ont collecté plusieurs échantillons de poussières atmosphériques à Dunkerque, sur un même site localisé à la frontière entre le début de la zone industrielle et le secteur urbain, selon différents secteurs de vents : influence de la zone industrielle (270° - 340°), de la mer (340° - 45°) ou de la ville de Dunkerque (45° - 270°).

La composition chimique de ces poussières a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et par spectroscopie d'absorption atomique (GFAAS). Ces analyses ont montré la présence de teneurs élevées en sodium, calcium et fer dans les particules atmosphériques (cf. figure 1.5) [27]. Plus précisément au sujet de l'élément Fe, il s'est avéré que les concentrations varient en fonction des secteurs de vent (cf. figure 1.6). En effet, une augmentation de la concentration en fer est observée pour des vents provenant du secteur urbain, mais aussi de la zone industrielle de Dunkerque.

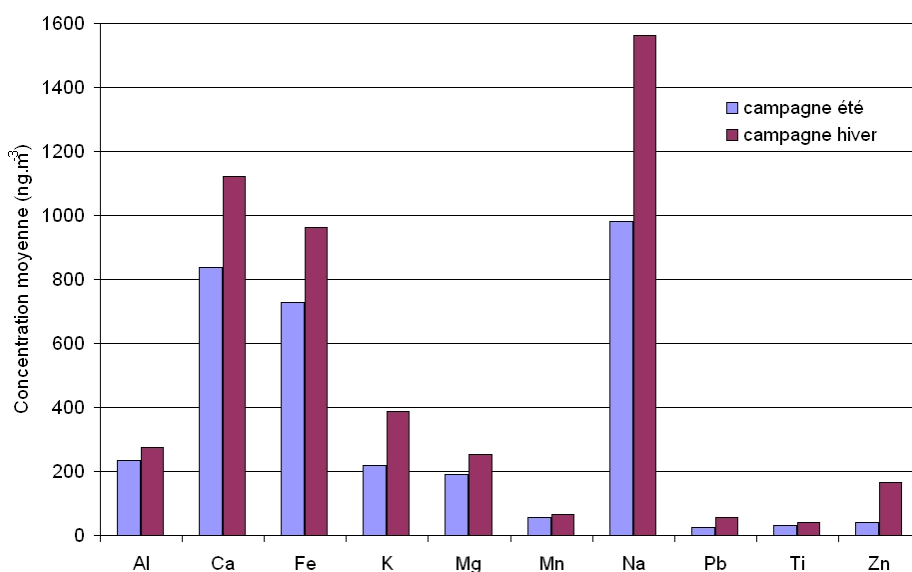


FIG. 1.5 – Concentration moyenne (ng.m^{-3}) en éléments dans les poussières collectées à Dunkerque [27]

Le fer étant une espèce paramagnétique facilement décelable en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), les échantillons de poussières ont donc été étudiés par cette technique. Les spectres RPE de ces poussières apparaissent comme des signaux larges caractérisés par une valeur de facteur g proche de 2.

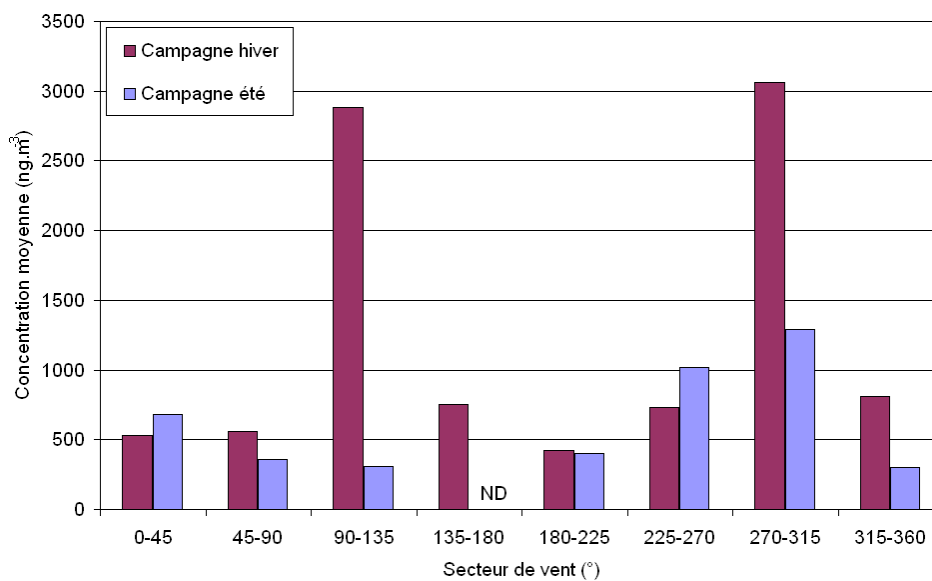


FIG. 1.6 – Concentration moyenne (ng.m^{-3}) en Fe dans les poussières collectées à Dunkerque en fonction des secteurs de vent [27]

L'intensité de ces signaux RPE (considérée comme proportionnelle à la quantité d'espèces paramagnétiques détectées) a été corrélée à la concentration des espèces Fe^{3+} détectées par ICP-AES (figure 1.7).

Les rapports entre l'intensité des signaux RPE détectés à la température de l'azote liquide (T_{LN}) et à la température ambiante (T_A) ($Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$) ont été calculés. Ils permettent d'apporter des informations sur les interactions entre les ions Fe^{3+} et les autres espèces paramagnétiques présentes dans les aérosols. La figure 1.8 montre les résultats obtenus pour les différents secteurs de vent.

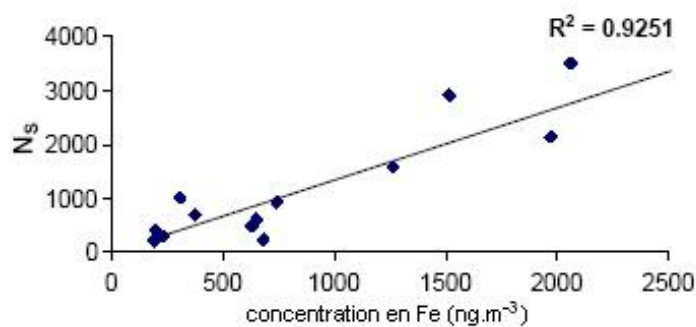


FIG. 1.7 – Quantité totale d'espèces paramagnétiques (N_s) en fonction de la concentration en Fe (ng.m^{-3}) [26]

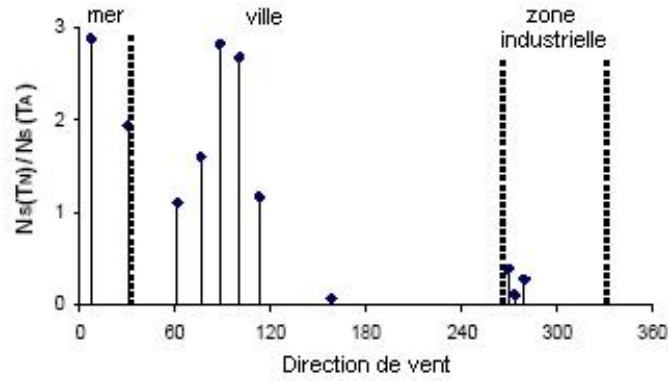


FIG. 1.8 – Evolution du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ en fonction des directions de vent [26]

Il apparaît que les poussières collectées sous influence de la mer et de la ville contiennent du fer sous forme de clusters d'ions Fe^{3+} , c'est-à-dire, des assemblages de quelques espèces en interaction ($1 < Ns(T_{LN})/Ns(T_A) < 3$). Par contre, un rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A) < 1$ a été observé pour les poussières prélevées sous influence de la zone industrielle. Selon les auteurs, ces poussières contiennent des espèces Fe^{3+} en forte interaction au sein d'agglomérats.

La forte diminution de l'intensité du spectre RPE est observée lors de l'enregistrement à la température de l'azote liquide (T_{LN}) pourrait être expliquée par la présence d'espèces antiferromagnétiques dans les particules (cf. paragraphe 2.2.1). La présence d'oxyde de fer dans les particules d'influence industrielle a été suggérée pour expliquer ces observations RPE [28].

1.4 Les poussières d'origine sidérurgique

Comme l'indique le paragraphe 1.3.2, la sidérurgie est l'un des secteurs industriels les plus émetteurs de poussières atmosphériques. Cependant, sur un même site sidérurgique, il existe diverses sources émettrices de poussières.

Prenons l'exemple du site sidérurgique présent dans la zone industrielle de Dunkerque : Arcelor.

1.4.1 Le site sidérurgique Arcelor de Dunkerque

Le site Arcelor de Dunkerque s'étend sur 450 hectares et comprend toutes les unités nécessaires à la production de l'acier, de la matière première aux bandes d'acier (cf. photo



FIG. 1.9 – Vue aérienne du site sidérurgique Arcelor de Dunkerque. (1) quais à minerais, (2) chaînes d'agglomération des minerais, (3) hauts-fourneaux, (4) aciérie, (5) station de stockage des co-produits.

en figure 1.9 et figure 1.10) :

- la **cokerie** approvisionne les hauts-fourneaux en coke. Le coke est lui-même fabriqué par distillation à l'abri de l'air, à partir de charbon à coke,
- l'**agglomération**, cette installation prépare à partir des minerais de fer, les matières premières destinées aux hauts-fourneaux,
- les **hauts-fourneaux** transforment les matières premières en fonte¹, en laitier de hauts-fourneaux et en gaz,
- l'**aciérie** convertit la fonte riche en carbone, soufre et phosphore, en acier liquide pour alimenter les machines de coulée continue. Ces dernières transforment l'acier liquide en acier solide sous forme de brames,
- le **train continu à chaud**, c'est un outil complexe de mise en forme et de traitement thermomécanique. Il transforme les brames en bandes d'acier.
- la **zone de traitement des laitiers** pour recyclage ou valorisation.

¹La fonte est un précurseur dans la fabrication de l'acier. C'est l'alliage qui sort du haut-fourneau et qui sera affiné en acier par chauffage et traitement.

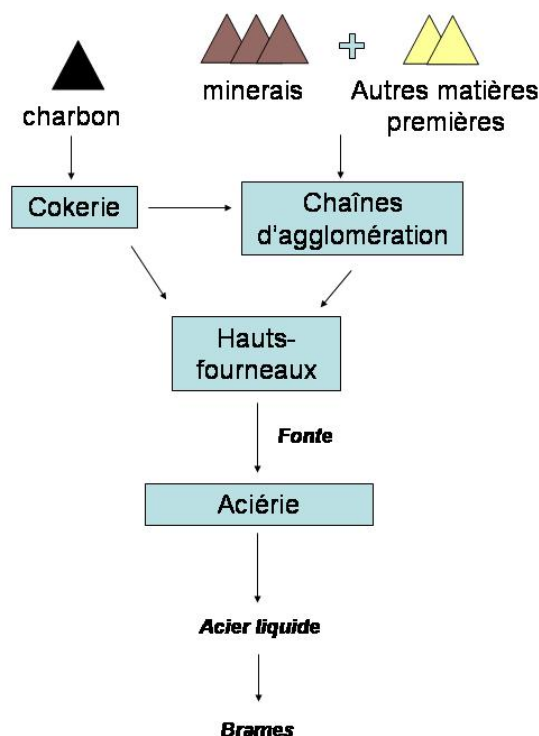


FIG. 1.10 – Schéma de l'usine Arcelor de Dunkerque.

Sur un site industriel de ce type, les réenvols de poussières peuvent être :

- des rejets diffus, comme des réenvols de poussières au niveau des parcs de stockage des matières premières (minerais de fer, charbons, ...), des routes, du parc de traitement des laitiers, ...
- des rejets canalisés, cheminées des unités d'agglomération, ...
- des rejets diffus d'atelier qui concernent les ateliers non assainis.

Depuis longtemps, de nombreux investissements ont été mis en oeuvre sur le site Arcelor de Dunkerque afin de limiter les rejets particuliers. C'est ainsi qu'en dix ans, les émissions de poussières ont été diminuées par quatre.

Les rejets diffus peuvent être réduits par l'arrosage des routes et des pistes lors de la période estivale. Les tas de minerais et de charbons sont également traités par un produit liant lors de leur constitution afin d'éviter le réenvol de matière avec le vent.

D'autre part, pour limiter les rejets canalisés, des assainissements équipent les cheminées de l'unité d'agglomération (électrofiltres), ainsi que les hauts-fourneaux et l'aciérie (filtres à manche). Ces équipements ont permis une diminution importante des rejets de

poussières depuis leur installation, mais ne présentent pas une efficacité totale. Parfois, des dysfonctionnements au niveau de certaines installations peuvent également expliquer des rejets de particules dans l'air.

Un site sidérurgique émet des poussières dans l'air mais elles n'auront pas toutes les mêmes caractéristiques ou la même composition chimique. Selon l'unité d'où elles sont émises, leurs caractéristiques physico-chimiques seront différentes. En effet, dans chaque unité de l'usine, sont utilisés des matières premières et/ou des matériaux spécifiques et les procédés utilisés à ces matériaux sont différents. C'est pourquoi, notre étude sur les poussières émises par le site Arcelor de Dunkerque, sera découpée en trois parties :

- les poussières dues au réenvol des parcs de matières premières ou émises par les unités d'agglomération,
- les poussières émises après que les matières considérées dans ces procédés ont subi un traitement thermique à très haute température, c'est-à-dire émises par l'aciérie et les hauts-fourneaux,
- les poussières émises par la zone de stockage et de traitement des co-produits (laitiers d'aciérie).

1.4.2 Caractéristiques des poussières sidérurgiques

Des études sur les poussières atmosphériques émises par l'industrie sidérurgique ont déjà été réalisées par différentes équipes et leurs résultats ont révélé certaines particularités.

Miller et al. [29] ont analysé des poussières atmosphériques collectées sous influence d'un site sidérurgique en Ecosse. Après des analyses DRX, ces poussières se sont révélées être constituées d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de magnétite (Fe_3O_4), de quartz (SiO_2), de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de limestone.

Dans l'absolu, cependant, ces composés peuvent être émis par d'autres sources. A l'échelle locale de cette étude, un enrichissement en ces composés permet aux auteurs de mettre en évidence l'influence du site sidérurgique mais des analyses par d'autres techniques pourrait aussi être mises en oeuvre afin de déterminer des spécificités relatives aux émissions particulières sidérurgiques.

Ainsi, d'autres auteurs se sont intéressés plus particulièrement aux oxydes de fer présents dans les poussières atmosphériques prélevées à proximité d'un site sidérurgique.

C'est le cas de Moreno et al. [11] qui ont réalisé des prélèvements sur le site industriel de Port Talbot en Angleterre dans le but de caractériser les poussières par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

Les résultats de cette étude ont montré la présence d'une grande quantité de particules d'oxydes de fer ayant une forme parfaitement sphérique et de diamètre inférieur à 3 μm . Selon les auteurs, ces particules proviennent des émissions d'aciérie et sont généralement le résultat de la condensation du fer relargué dans l'atmosphère pendant des processus impliquant des températures très élevées, tels que la fusion des matières premières par exemple. L'observation de sphères d'oxyde de fer sous l'influence de sites sidérurgiques a été confirmée par d'autres études [12, 30, 31].

Selon Machemer [23], en plus des sphères d'oxydes de fer, la détection de paillettes de graphite dans les poussières atmosphériques, est caractéristique des émissions des sites sidérurgiques et des aciéries. D'après cet auteur, les sphères d'oxyde de fer ont une surface lisse et un diamètre pouvant aller jusqu'à 10 μm . Les analyses DRX de ces poussières ont révélées qu'elles se composent d'hématite et de magnétite. En parallèle, les paillettes de graphite mises en évidence par Machemer indiquent également la contribution du site sidérurgique. En effet, il s'agit de particules de graphite qui mesurent plusieurs dizaines de microns. De petites sphères riches en fer adhèrent parfois à la surface de ces particules de graphite.

D'autres métaux ont été détectés dans les particules atmosphériques et peuvent indiquer la contribution d'un site sidérurgique. Le zinc en est un exemple.

En effet, Prati et al. [32] et Oravisjärvi et al. [33] ont mesuré des teneurs en zinc importantes dans les émissions particulières de sites sidérurgiques. Sammut et al. [12] ont quant à eux, étudié la spéciation du zinc dans ce type de poussières grâce à différentes techniques (DRX, MEB, XAFS). Ils ont montré que le zinc peut se trouver associé à deux types de phases dans les particules émises par la sidérurgie. Dans la première, Zn est associé à une phase contenant Ca et dans la deuxième, Zn se trouve dans un oxyde de fer et de zinc de type spinel [12].

Ces études montrent que pour caractériser les émissions particulières d'un site sidérurgique, la connaissance de la composition chimique des particules n'est pas suffisante. En effet, la morphologie de la particule, les phases cristallines détectées sont autant d'indices qui permettent de remonter plus précisément à leur origine sidérurgique.

De plus, d'après les études de Ledoux et al. [26, 28], le comportement magnétique des oxydes de fer présents dans les poussières peut également nous informer sur leur source d'émission.

Ainsi, une approche multi-techniques a été envisagée pour la conduite de notre travail sur les émissions particulières du site Arcelor de Dunkerque. En effet, les poussières ont été caractérisées par différentes techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin de détecter et de mettre en évidence des traceurs de l'activité sidérurgique.

Chapitre 2

Partie expérimentale

2.1 Méthode et conditions de prélèvements

2.1.1 Prélèvements pour l'étude des émissions du site sidérurgique

La première partie de ce travail a consisté en l'étude des sources de poussières atmosphériques du site sidérurgique Arcelor de Dunkerque. Les résultats de cette étude feront l'objet du chapitre 4.

Divers échantillons de poussières ont été analysés. Ces poussières ont été soit collectées de la même façon que dans l'environnement (cf. paragraphe 2.1.3), soit récupérées dans les systèmes de captation et fournies par l'industriel. D'autres prélèvements ont également été réalisés directement dans les conduits des cheminées.

Les poussières ont ensuite été analysées par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques afin de mettre en évidence des traceurs de l'activité de chaque source potentiellement émettrice de poussières atmosphériques.

2.1.2 Sites de prélèvement dans l'environnement

Trois types de poussières ont été collectées dans l'environnement et seront présentées dans le chapitre 5 :

- en milieu côtier ou urbain sous influence de la mer, de la ville de Dunkerque ou des terres (P1 à P5),

- autour du site sidérurgique, afin de valider les traceurs des émissions mis en évidence au chapitre 4 (P6 à P10),
- en milieu urbain sous influence du site sidérurgique (P11 à P12).

Les informations relatives à ces prélèvements sont présentées dans la table 2.1 et la carte en figure 2.1 montre la localisation du site sidérurgique (encadré en rouge) ainsi que les lieux où le matériel de prélèvement a été installé (points rouges).

	Date	Lieu	Direction du vent
P1	13/05/2005	Fort-Mardyck, stade	Nord-Est
P2	09/02/2005	Ecluse Watier	Ouest
P3	09/02/2005	Z.I. Ouest	Ouest
P4	25/11/2004	Fort-Mardyck, stade	Sud, Sud-Est
P5	08/02/2005	Fort-Mardyck, stade	Sud
P6	26/06/2003	Station EV Arcelor	Est-Nord-Est
P7	08/06/2004	Digue du Break	Sud
P8	24/11/2004	Digue du Break	Sud
P9	11/10/2005	Digue du Break	Sud
P10	19/06/2003	Station EV Arcelor	Ouest-Nord-Ouest
P11	25/05/2004	Fort-Mardyck, stade	Nord-Ouest
P12	21/06/2005	ZI Petite-Synthe	Nord, Nord-Est

TAB. 2.1 – Informations relatives aux prélèvements de poussières atmosphériques dans l’environnement

Comme le montre la figure 2.1, les sites de prélèvement sont situés soit sur le complexe industriel et portuaire de la ville de Dunkerque ($51^{\circ}04'N$; $2^{\circ}38'E$), soit en différents lieux de la ville. Sur cette carte, le site sidérurgique, Arcelor de Dunkerque apparaît encadré en rouge.

2.1.3 Le matériel de prélèvement

Les photographies présentées en figure 2.2 montrent le matériel utilisé pour effectuer les prélèvements d’aérosols.

L’air ambiant est aspiré grâce à un système de pompes positionné au pied du mât, les particules atmosphériques sont retenues sur des filtres de différents types fixés sur des

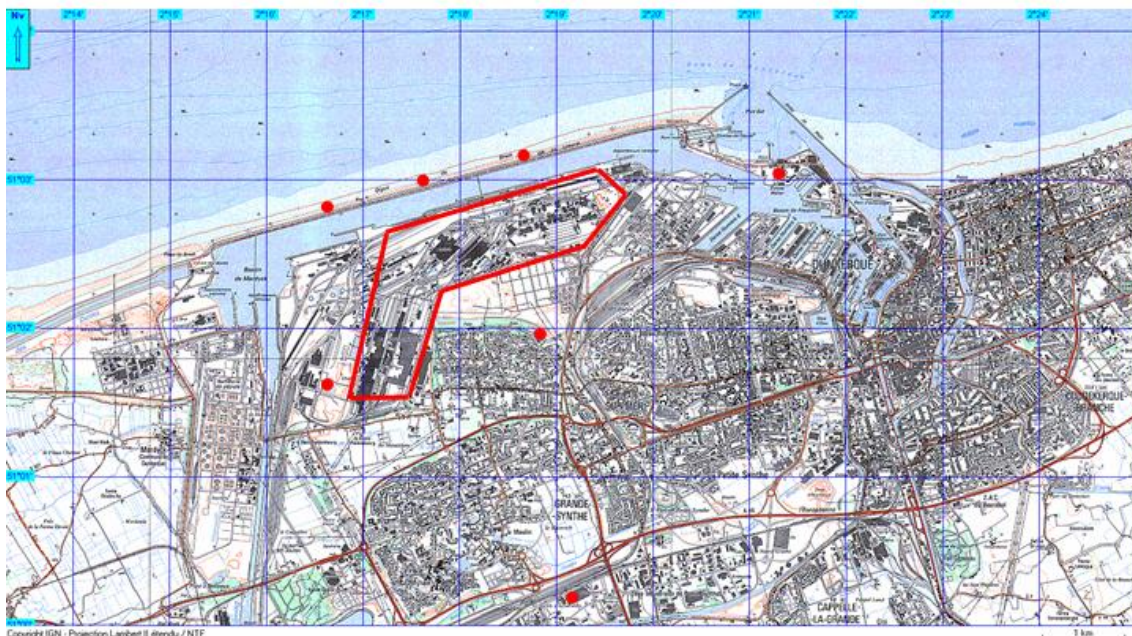


FIG. 2.1 – Carte de la ville de Dunkerque et de sa zone industrielle

têtes de prélèvements (en haut du mât). Le système d'aspiration est constitué de quatre pompes, trois pompes dites à « haut débit » qui fonctionnent avec un débit d'aspiration de $100\text{m}^3/\text{h}$ et d'une pompe avec un débit plus faible ($5\text{m}^3/\text{h}$). Cette dernière est employée pour les prélèvements sur des filtres en polycarbonates (membrane Nucléopore®) qui sont utilisées pour les analyses MEB-EDX. Les trois autres pompes sont pour les prélèvements sur des filtres en cellulose (Whatmann® 41) (analyse RPE), sur des filtres en fibres de verre (Whatmann® GF/F) (analyses DRX) et sur des filtres Téflon (membrane PTFE, MFS®) (analyse par spectroscopie IR).

Pour réduire le blanc analytique, les filtres en cellulose et en fibre de verre ont été nettoyés avant le prélèvement respectivement par une solution de lavage acide et par un traitement thermique à 450°C . Après prélèvement, les filtres sont conservés à une température de -4°C afin de préserver les particules de toute évolution chimique éventuelle. Les particules ont ensuite été analysées au laboratoire par différentes techniques afin d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de la fraction inorganique.

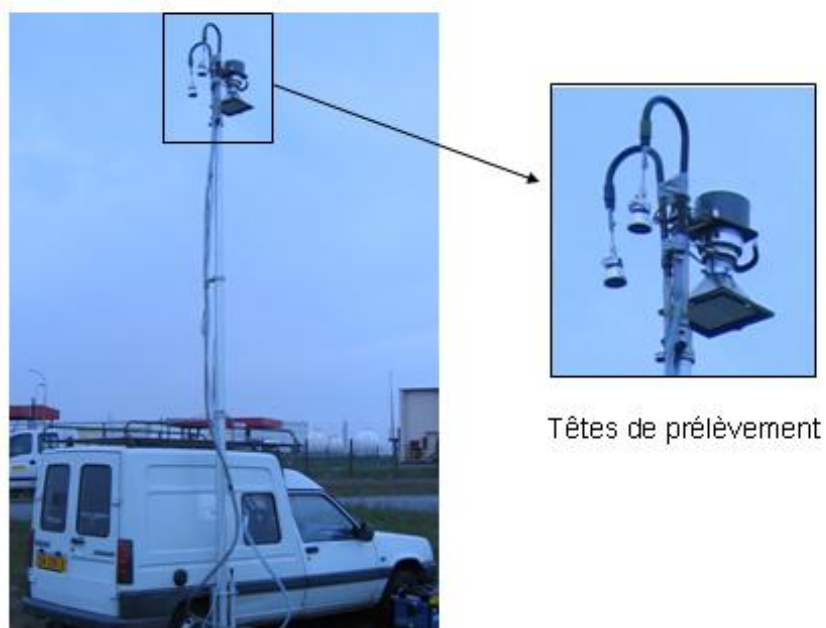
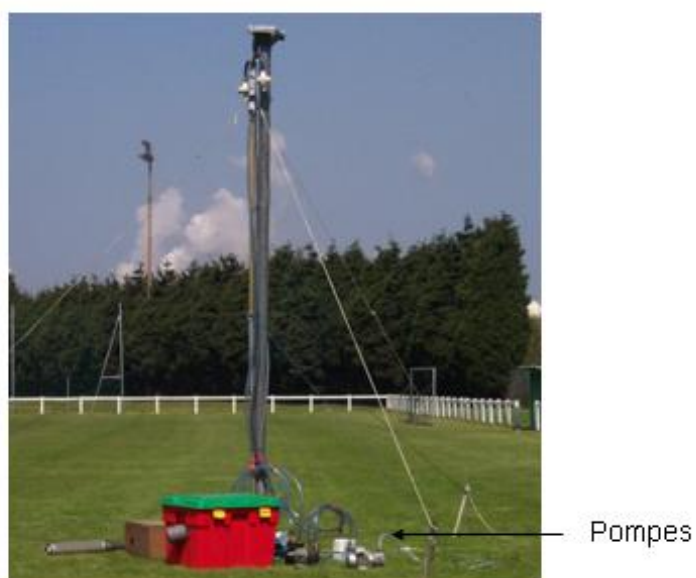


FIG. 2.2 – Matériel de prélèvement de poussières

2.2 Techniques d'analyses

2.2.1 La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les spectres RPE sont enregistrés à la température ambiante (T_A) et à la température de l'azote liquide ($T_{LN} = -196^\circ\text{C}$) sur un spectromètre EMX de la marque BRUKER équipé d'une cavité fonctionnant à une fréquence de 9,5 GHz (bande X). Le champ magnétique est modulé à 100 kHz et la puissance est choisie afin d'éviter les phénomènes de saturation.

Principe de la RPE :

La RPE est une technique qui permet la détection et la quantification des espèces paramagnétiques (qui possèdent un ou plusieurs électrons célibataires) dans un solide.

Un électron libre possède un moment magnétique $\mu_e = -g_e\beta S$ avec :

- S , le spin de l'électron,
- g_e , le facteur spectroscopique ($g_e = 2,0023$ pour l'électron libre),
- β , le magnéton de Bohr.

Son principe repose sur l'effet Zeeman : lorsque un champ magnétique H est appliqué, il se crée une interaction entre le champ appliqué et le spin de l'électron (pour l'électron libre, $S = \frac{1}{2}$) qui prend $2S+1$ orientations correspondant ici à $M_S = \pm S$ (donc $M_S = \pm \frac{1}{2}$) (cf. figure 2.3). L'énergie du système peut alors prendre deux valeurs :

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H$$

La différence d'énergie entre les deux niveaux est alors $\Delta E = g_e \beta H$.

Pour observer une transition entre les deux niveaux énergétiques, il faut appliquer un champ oscillant perpendiculaire à H , de fréquence ν_0 telle que la condition de résonance $h\nu_0 = g_e \beta H_0$ soit satisfaite.

Lors de l'étude d'un système à n électrons libres. Chaque électron possède un spin électronique S qui, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, s'oriente selon $2S + 1$ orientations avec $M_S = S, S - 1, \dots, 1 - S, -S$.

Expérimentalement, la fréquence ν de l'onde électromagnétique reste fixe alors que le champ magnétique H varie progressivement. Quand $H = H_0$, le phénomène de résonance est observé.

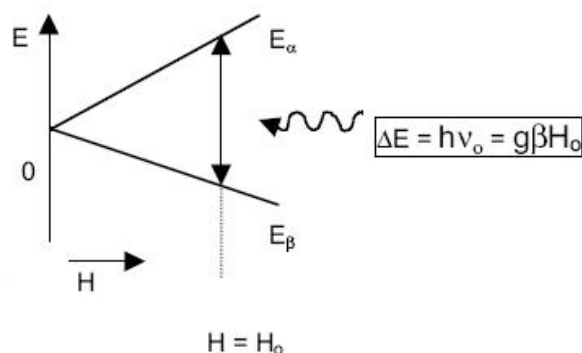


FIG. 2.3 – Représentation schématique de la condition de résonance au champ résonant $H_r = H_0$

Le facteur g

En réalité, l'électron n'est jamais complètement libre, il appartient toujours à une orbitale d'une espèce paramagnétique dans un environnement donné. Dans ce cas, le facteur g est utilisé, c'est un tenseur qui tient compte de toutes les perturbations induites à l'électron du fait de son appartenance à une matrice. Ainsi, chaque espèce paramagnétique possède un facteur g qui lui est propre. Il est possible de déterminer la valeur de g par la relation suivante :

$$h\nu = g\beta H_0$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence, μ_B le magnéton de Bohr et H_0 le champ magnétique appliqué.

Origine de la structure hyperfine, définition

Pour certains éléments possédant un spin nucléaire, tel que $I \neq 0$, il est possible d'observer une structure hyperfine, résultant de l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le moment magnétique de l'électron. Cette structure hyperfine consiste en $2I + 1$ raies, séparées par la constante de couplage hyperfin A. La valeur de A est caractéristique de l'environnement de l'espèce paramagnétique détectée.

Les niveaux d'énergie peuvent être représentés à l'aide d'un Hamiltonien de spin. Sous la forme la plus simple, il s'écrit :

$$\mathcal{H}_S = g\beta HS + AIS$$

avec I , l'opérateur de spin nucléaire et S , l'opérateur de spin électronique.

La solution est donnée par l'expression :

$$E = g\beta HM_s + AM_s M_I$$

avec M_I , nombre quantique magnétique de noyau et M_S , nombre quantique de spin.

Les transitions RPE doivent satisfaire les règles de sélection $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$.

Dans certains cas, des transitions hyperfines interdites pourront être observées. Il s'agit des transitions correspondant à : $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = \pm 1$. Leurs raies sont moins intenses que celles des transitions permises.

Le comportement magnétique des solides

Dans le cas d'un solide paramagnétique, l'apparition d'une aimantation macroscopique est induite par l'application d'un champ magnétique externe. Dès que ce champ magnétique est coupé, le solide ne présente plus d'aimantation macroscopique et les moments magnétiques locaux sont orientés aléatoirement.

Cependant, certains matériaux présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur et en dessous d'une certaine température. Ceci est expliqué par l'existence d'interactions entre les moments magnétiques locaux dans le solide, entraînant une orientation ordonnée de ces moments.

– le ferromagnétisme :

Dans les substances ferromagnétiques, les moments magnétiques locaux sont orientés de façon parallèle en dessous de la température de Curie (T_C) et un moment magnétique permanent en résulte. Au dessus de T_C , l'agitation thermique l'emporte sur les interactions entre spins, les moments magnétiques locaux se trouvent alors découplés et le comportement magnétique du solide devient celui d'un composé paramagnétique.

– **l'antiferromagnétisme :**

L'antiferromagnétisme est caractérisé par une disparition des propriétés magnétiques du solide en dessous de la température de Néel (T_N). Ce comportement s'explique par l'apparition de deux sous-réseaux identiques dont les spins, de norme égale sont orientés de façon antiparallèle. Le moment magnétique résultant est donc nul. Au dessus de T_N , le solide devient paramagnétique pour les mêmes raisons que celles énoncées pour les substances ferromagnétiques.

– **le ferrimagnétisme :**

Le ferrimagnétisme peut être vu comme une situation intermédiaire entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. En effet, deux sous-réseaux de spins apparaissent en dessous de T_C de la même manière que cela a lieu dans le cas d'une substance antiferromagnétique. Un ordre magnétique antiparallèle est alors observé, mais la norme de deux moments magnétiques voisins n'est pas égale dans ce cas. Les moments magnétiques ne sont pas complètement compensés.

La figure 2.4 représente d'une façon simplifiée, l'organisation des spins dans ces différentes situations :

- (a) un composé paramagnétique
- (b) un composé ferromagnétique à $T < T_C$
- (c) un composé antiferromagnétique à $T < T_N$
- (d) un composé ferrimagnétique à $T < T_C$

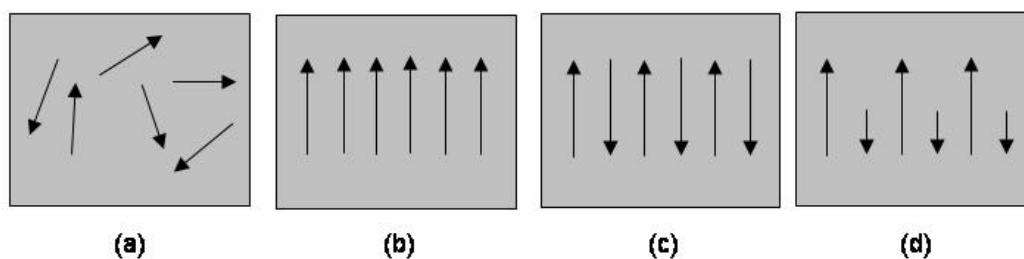


FIG. 2.4 – Représentation schématique des organisations des moments magnétiques locaux

L'intensité d'un signal RPE dépend directement de la valeur de susceptibilité de l'espèce paramagnétique détectée. En fonction de la température d'enregistrement, l'intensité évolue de la même manière que la susceptibilité. D'après la loi de Curie, pour une espèce paramagnétique, la susceptibilité est inversement proportionnelle à la température d'enregistrement (cf. figure 2.5-a) selon :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}$$

La figure 2.5 montre la variation de la susceptibilité magnétique de divers solides en fonction de la température.

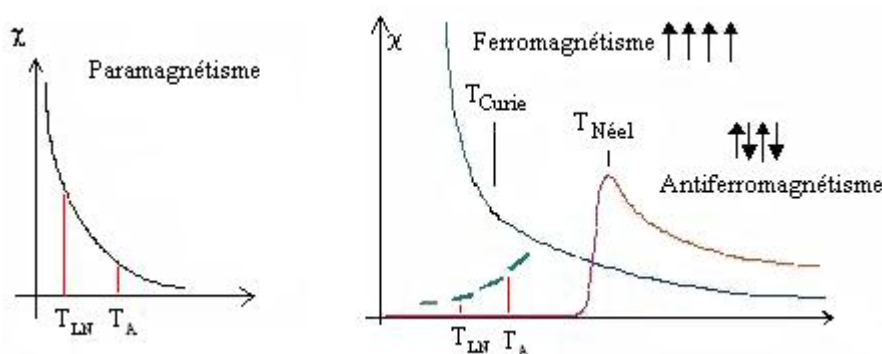


FIG. 2.5 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Le ferromagnétisme ne se produit qu'en dessous de la température T_C . Cette propriété s'ajoute au paramagnétisme et la susceptibilité décroît quand T augmente selon la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}$$

Les solides antiferromagnétiques présentent une courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température en forme « d'accent circonflexe », dont le maximum de la courbe correspond à la température de Néel (T_N) (cf. figure 2.5-b). A basse température, les moments magnétiques individuels sont orientés consécutivement de façon antiparallèle, diminuant fortement la susceptibilité magnétique. L'augmentation de la température

rompt progressivement cette régularité dans l'arrangement antiparallèle jusqu'à la température de Néel où le solide redevient paramagnétique. Pour ces solides, la susceptibilité varie selon la relation :

$$\chi = \frac{C}{(T - T_N)}$$

Les solides ferrimagnétiques possèdent un comportement intermédiaire entre l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme.

Les paramètres RPE

Sur chaque spectre RPE, plusieurs paramètres ont été relevés afin d'identifier les espèces détectées, décrire leur environnement chimique ou encore leur comportement magnétique :

- le facteur g. Ce paramètre donne des informations sur la nature des espèces paramagnétiques responsables du signal RPE.
- ΔH_{pp} est la largeur crête-à-crête de la dérivée première du signal RPE. Elle peut donner des informations sur les processus de relaxation dans les solides.
- l'intensité de la dérivée première du signal RPE (N_s) qui est proportionnelle au nombre de spins non appariés dans l'échantillon. Cette valeur est valable uniquement pour des espèces paramagnétiques dans un environnement non magnétique. En réalité, des interactions magnétiques entre différentes espèces paramagnétiques peuvent se produire.
- le calcul du rapport $N_s(T_{LN})/N_s(T_A)$ avec $N_s(T_A)$ et $N_s(T_{LN})$, les intensités des signaux RPE enregistrés respectivement à la température ambiante et à la température de l'azote liquide, permet d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques des solides analysés. Dans le cas du paramagnétisme parfait et selon la loi de Curie, $N_s(T_{LN})/N_s(T_A)$ doit être égal à 3,8 (car $T_A/T_{LN} = 293 / 77 = 3,8$).

Pour des composés présentant des propriétés antiferromagnétiques, $N_s(T_{LN})/N_s(T_A)$ pourra être inférieur à 1 notamment quand la valeur de T_N n'est pas trop éloignée de T_A . En revanche, des composés antiferromagnétiques caractérisés par une valeur de T_N très élevée ne seront pas détectés par RPE ni à T_{LN} ni à T_A .

Pour des solides ferromagnétiques, quand T_C possède une valeur proche de T_A , le rapport $N_s(T_{LN})/N_s(T_A)$ devient supérieur à 3,8.

2.2.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)

Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde d'analyse X ont été effectuées sur un appareil LEO 438 VP muni d'un détecteur X Gresham. Cette technique a été utilisée afin d'étudier la morphologie et la composition des particules prélevées dans l'air.

Principe

Un canon à électrons, composé d'un filament et d'un cylindre de Wehnelt, produit un faisceau d'électrons qui est focalisé grâce aux bobines de déflexion sur l'échantillon.

Le faisceau balaie l'échantillon et lorsque les électrons viennent frapper ce dernier, il se produit plusieurs phénomènes :

- l'échantillon émet lui-même des électrons secondaires essentiellement depuis la surface,
- une partie des électrons primaires est rétrodiffusée après avoir pénétré dans l'échantillon,
- l'échantillon émet des rayons X,
- les électrons sont absorbés par l'échantillon.

Tous ces phénomènes sont interdépendants de la topographie et du numéro atomique de l'échantillon. Après détection, les électrons secondaires émis sont ainsi exploités pour l'obtention d'images tandis que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir une image basée sur la différence de numéro atomique des éléments composant l'échantillon (image par contraste chimique). Les paramètres fixés pour étudier la morphologie des particules sont un courant de faisceau de 20 pA et une tension d'accélération 25 kV.

Analyse automatique des particules

Lors de l'analyse individuelle des particules, le courant de faisceau est élevé à 200 pA dans le but d'augmenter l'intensité des signaux d'électrons rétrodiffusés mais aussi celle des raies d'émission des éléments détectés. Il a été préalablement constatés par MEB que la taille des particules était essentiellement inférieure à 10 μm . Pour cette raison, un grandissement de $\times 3000$ ou $\times 3500$ a été retenu et permet de considérer des particules de taille comprise entre 0,2 et 10 μm de diamètre.

Au minimum, 600 particules ont été analysées par échantillon. Ce choix expérimental suit les recommandations de Mamane et al. [34], qui pour l'analyse individuelle des particules, mentionne le besoin de caractériser entre 500 et 1000 particules pour obtenir une information représentative de l'échantillon selon sa complexité.

En focalisant le faisceau d'électrons sur une particule, il est possible de recueillir un spectre de rayons X caractéristique de sa composition chimique.

L'échantillon est d'abord décomposé en plusieurs champs d'analyse, puis pour chaque particule située dans un champ, un spectre de rayons X est acquis et analysé. La tension d'accélération appliquée permet de couvrir un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Néanmoins, la détection des éléments légers tels que $Z < 8$ (H, C, N, O, ...) n'a pas été prise en compte dans ce travail et ceci pour deux raisons principales. D'abord, la forte tension d'accélération appliquée empêche une exploitation fiable des raies correspondantes à ces éléments légers. De plus, lors de la préparation de l'échantillon une couche de carbone est déposée sur celui-ci pour le rendre conducteur (phase de métallisation). Pour cette raison, la quantité de carbone détectée n'est pas reliée à la composition chimique de l'échantillon.

L'analyse individuelle a donc été focalisée sur les éléments : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb.

En plus de l'analyse chimique, des informations sur le diamètre des particules et sur le facteur de forme sont données.

L'ensemble des résultats d'analyses est ensuite traité statistiquement à l'aide du logiciel IDAS (Bondarenko et al. 1996). Une Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) est réalisée sur l'ensemble des données et permet de regrouper les particules de composition chimique proche. Ce traitement aboutit ainsi à la connaissance des types de particules composant l'échantillon. Une quantification relative des types de particules est obtenue pour l'échantillon étudié.

La table 2.2 présente les critères de définition des classes de particules qui sont utilisés dans les chapitres 4 et 5. Les éléments détectés dépendent de la source d'émission des particules. En effet, des particules prélevées sous influence marine n'auront pas la même composition que des particules émises par l'industrie.

Classe de particules	Critère de définition basé sur l'analyse EDX éléments détectés $8 < Z < 82 = 100\%$
r-élément	élément $\geq 75\%$
a-élément	élément en quantité majoritaire ($\geq 50\%$) associé à d'autres éléments
Pour les poussières des sources	
Cl-K	$\text{Cl} + \text{K} \geq 60\%$
Cl-K-Si-Ca-Fe	$\text{Cl} \approx \text{K} \approx \text{Si} \approx \text{Ca} \approx \text{Fe} \approx 20\%$
Ca-Fe	$\text{Ca} \geq 40\%$ et $\text{Fe} \geq 40\%$
Fe-Ca-Si-Al	$\text{Fe} \approx \text{Ca} \approx \text{Si} \approx \text{Al} \approx 20\%$
Fe-Zn	Fe et Zn = éléments majoritaires
Pour les poussières prélevées en environnement (P1 à P12)	
Ca-S	$\text{Ca} + \text{S} \geq 60\%$ et Ca ou $\text{S} \geq 20\%$
Ca-Na-S	$\text{Ca} + \text{Na} \geq 50\%$ et $\text{S} \geq 20\%$
Na-S	$\text{Na} + \text{S} \geq 60\%$ et Na ou $\text{S} \geq 20\%$
Na-Cl	$\text{Na} + \text{Cl} \geq 75\%$
Ca-S-Si	$\text{Ca} + \text{S} + \text{Si} \geq 75\%$
Al-Si	$\text{Al} + \text{Si} \geq 65\%$
Pb-S	$\text{Pb} + \text{S} \geq 90\%$
Ca-Al-Si	$\text{Ca} + \text{Al} + \text{Si} \geq 60\%$

TAB. 2.2 – Critères chimiques de définition des classes de particules (en pourcentage massique)

Préparation de l'échantillon

Deux types d'échantillons sont analysés par MEB-EDX et nécessitent des préparations différentes :

- les poussières prélevées dans l'environnement :

Ces particules sont analysées directement sur le filtre de prélèvement (ici, membrane nuclépore). En effet, sur ces membranes, les particules sont suffisamment dispersées pour réaliser une observation et procéder à une analyse individuelle. Une partie de la membrane est fixée sur un plot en aluminium de 1 cm de diamètre à l'aide d'une pastille de carbone autocollante. L'échantillon est ensuite métallisé au carbone de manière à le rendre conducteur puis est placé dans la chambre du microscope.

- les poussières ou échantillons de référence :

Certains échantillons représentatifs de sources d'émission ou considérés comme des références, se présentent sous forme de poudre. Dans ce cas, une étape préliminaire intervient de manière à disperser les particules. Ces dernières sont mises en suspension dans un solvant inerte (n-hexane) et la dispersion des particules est effectuée à l'intérieur d'une cuve à ultrasons. La solution est ensuite filtrée sur membrane polycarbonate et l'échantillon est préparé comme précédemment.

2.2.3 La Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X est une technique qui permet la détection et l'identification de phases cristallisées présentes dans un solide.

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance (BRUKER) équipé d'une antithode de cuivre $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ et d'un monochromateur secondaire, qui fonctionne en configuration $\Theta-\Theta$. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon (angle Θ entre la source et l'échantillon). Par réflexion, le rayonnement diffracté vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}.\sin\Theta = n.\lambda$$

où :

- d_{hkl} représente la distance interréticulaire,
- 2Θ ($^\circ$) représente l'angle formé par les faisceaux incident et diffracté,
- λ représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre,
- n représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg.

Le rayonnement diffracté est ensuite détecté par un compteur à scintillations (angle Θ entre l'échantillon et le détecteur).

Les enregistrements sont effectués dans un domaine de 2Θ allant de 10 à 70° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration compris entre 6 secondes pour les solides de référence et 25 secondes pour les échantillons de poussières atmosphériques.

Etant donné les faibles quantités de poussières prélevées, les analyses DRX de ces échantillons sont réalisées directement sur le filtre en fibre de verre, lui-même fixé sur un porte-échantillon en verre. Les filtres en fibre de verre ont préalablement été analysés par DRX, leur diffractogramme est présenté sur la figure 2.6.

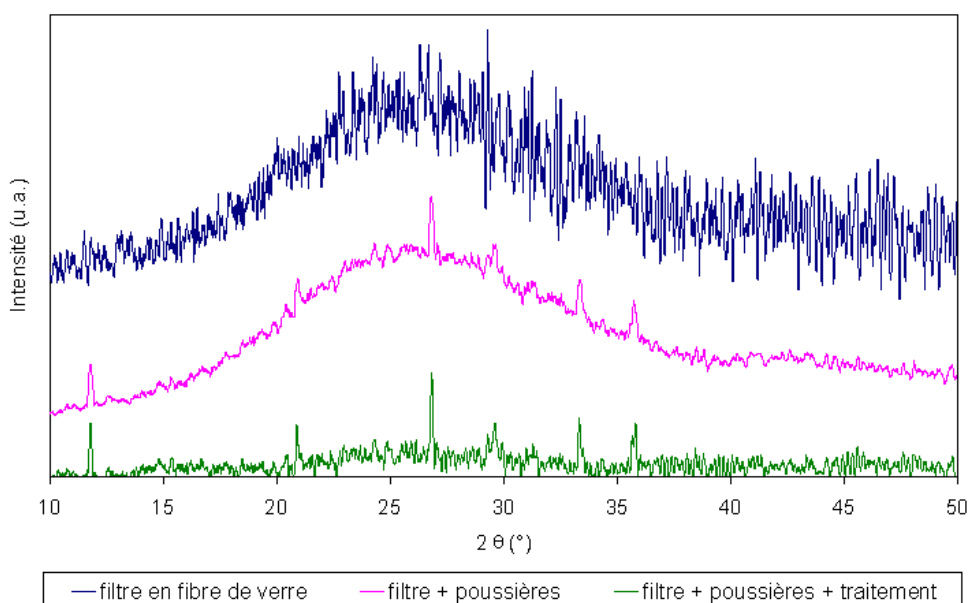


FIG. 2.6 – Diffractogrammes RX d'un filtre en fibre de verre seul et d'un filtre chargé en poussières sans traitement, puis après traitement du diffractogramme

Aucune raie de diffraction n'est observée pour le filtre en fibre de verre exempt de particules, mais une dérive de la ligne de base est visible, celle-ci peut être facilement

corrigée par soustraction, grâce au logiciel de traitement des diffractogrammes EVA, fourni par la société BRUKER.

Les solides en poudre (solides de référence et matières premières fournies par l'industriel) sont quant à eux, disposés sur un porte-échantillon en verre classique.

L'analyse des diffractogrammes RX est réalisée grâce au logiciel de reconnaissance de phases DIFFRACT'PLUS qui utilise la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établie par le Centre International des Données de Diffraction (ICDD, International Center for Diffraction Data).

Cette technique permet également d'évaluer la taille des cristallites d'un matériau. En effet, pour les solides de référence, la taille des cristallites a été estimée grâce au logiciel WinPloTR - FULL PROOF SUITE (www.llb.cea.fr) dont le principe repose sur l'équation de Williamson et Hall [35].

2.2.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation des composés chimiques. C'est une technique rapide, sensible et réalisable avec de faibles quantités d'échantillon. C'est pourquoi, cette technique a été utilisée dans le cadre de ce travail.

L'appareil utilisé est un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier BRUKER Equinox 55. Deux types d'analyses ont été réalisées :

Analyses en Transmission

Le but de ces analyses est la caractérisation des composés chimiques présents dans un échantillon de poussières prélevé dans l'environnement ou d'un échantillon de référence.

Ces échantillons sont mélangés avec du KBr (1 mg pour 200mg de KBr) afin de réaliser une pastille. Cette pastille est analysée dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} sur le spectromètre équipé d'un détecteur DTGS (Deuterium Tryglycine Sulfate). Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 2 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans.

Analyses en Réflexion Diffuse

La spectroscopie IR par la technique de réflexion diffuse a permis le suivi de la décomposition thermique sous flux d'air de deux des composés de référence (goethite, ferrihydrite). L'échantillon a été déposé dans une chambre de réaction reliée à un système d'injection de gaz puis il a été chauffé de la température ambiante à 500°C (vitesse : 5°C/min) sous air pur (20 mL/min).

Pour ces analyses, le spectromètre est équipé d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) refroidi à la température de l'azote liquide. Les spectres ont été enregistrés toutes les 10 minutes dans la gamme 4000 - 1000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans.

2.2.5 Les Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG)

Les analyses thermiques ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 équipé d'une microbalance (ATG), d'une analyse thermique différentielle (ATD) et d'un système d'introduction de gaz. Les solides (3 à 40 mg) sont déposés dans un creuset en alumine ($V = 0,085 \text{ mL}$) et chauffés sous flux d'air (75 mL/min) à raison de 5°C/min de 25°C à 1000°C.

La courbe ATG permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon (perte ou gain de masse), tandis que la courbe ATD montre les phénomènes endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (dégagement de chaleur) qui peuvent se produire lors de réactions physiques ou chimiques sous l'effet d'un chauffage programmé dans le temps.

Le recours à cette technique a pour avantage de pouvoir identifier des composés à partir de phénomènes thermiques spécifiques et de parvenir dans certains cas à leur quantification.

Chapitre 3

Etude spectroscopique des composés de référence : Ferrihydrite, Goethite, Magnétite et Hématite

Les oxydes de fer ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'environnement car ils sont rencontrés en concentration élevée dans la croûte terrestre et par conséquent dans les océans et dans les particules atmosphériques [21].

La forme chimique dans laquelle le fer est rencontré dans les particules en suspension dans l'air peut être une caractéristique exploitable afin de connaître l'origine de ces particules.

Plusieurs études ont été menées afin de connaître les formes chimiques du fer présent dans les particules atmosphériques en milieu rural et urbain. La spectroscopie Mössbauer a été la technique principalement utilisée et a permis la détection de la goethite, la magnétite et de l'hématite mais aussi des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans des silicates [22, 36, 37].

La ferrihydrite est un composé naturel qui est également l'un des oxydes de fer fréquemment rencontrés dans l'environnement et dans les particules atmosphériques [38, 39].

Pour chaque forme chimique, des observations spécifiques peuvent être obtenues par l'application de techniques spectroscopiques. Nous avons choisi d'employer des techniques qui permettent de caractériser chacun des composés de référence mais qui ont aussi fait leurs preuves pour l'étude des poussières atmosphériques [40-50].

Ainsi la spectroscopie Infrarouge (IR) et la Diffraction des Rayons X (DRX) ont

d'abord été utilisées pour la détection et la mise en évidence des formes chimiques et des phases cristallines dans les composés de référence. Ces deux techniques ont également fait l'objet de plusieurs études qui concernent leur utilisation pour la caractérisation des poussières atmosphériques [40-44] pour la spectroscopie IR, [45-50] pour la DRX.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique permettant la détection des espèces Fe^{3+} qui sont paramagnétiques, mais aussi pour obtenir des informations sur l'environnement chimique dans lequel elles se trouvent. De plus, il est connu que les oxydes de fer possèdent selon leur forme chimique et leur ordre cristallin, un caractère ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique [40]. La RPE peut permettre d'étudier ces comportements [41]. Cette technique reste cependant, rarement utilisée pour l'étude des poussières atmosphériques [26, 42], alors qu'elle est très sensible et non destructrice.

L'étude du comportement magnétique des solides de référence a été suivie dans le but de mettre en évidence les oxydes de fer responsables des signaux RPE particuliers obtenus par Ledoux et al. [26, 28] lors de l'étude de poussières atmosphériques collectées dans le dunkerquois et décrits dans le paragraphe 1.3.3 .

Dans ce chapitre, la caractérisation de quatre composés ferriques considérés comme des références pour la suite de notre travail, a été entreprise. Les propriétés physico-chimiques de la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8,4\text{H}_2\text{O}$), de la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et de la magnétite (Fe_3O_4) ont été étudiées. L'étude n'a cependant pas été arrêtée à ces trois composés. En effet, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a également été caractérisée car la décomposition thermique des trois composés de référence conduit à la formation de ce solide.

La décomposition thermique des solides sous atmosphère oxydante a été suivie par Analyse Thermique (ATD-ATG) et par spectroscopie IR. Tous les solides ont ensuite été analysés par DRX. Puis une étude par RPE a été entreprise afin d'observer dans chacun des cas, l'évolution des interactions entre les espèces Fe^{3+} en fonction de la température de traitement du solide. Cette technique a également permis la mise en évidence de certaines propriétés magnétiques des différents solides de référence.

3.1 Synthèse des composés de référence

La ferrihydrite

La ferrihydrite, de formule $\text{Fe}_5\text{HO}_8,4\text{H}_2\text{O}$ ou plus généralement $\text{FeOOH},n\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée d'après les travaux de Valenzuela et al. [43] et de Hellgardt et Chadwick [44]. Une solution de nitrate de fer III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,13 M) a été mélangée à une solution d'ammoniaque, $\text{NH}_3,\text{H}_2\text{O}$ à 2M. Le pH est ajusté à 8 et le mélange est gardé sous agitation pendant 15 heures.

La solution est filtrée puis le précipité est ensuite lavé abondamment à l'eau ultra-pure puis séché à l'étuve (100°C) pendant une nuit.

La goethite

La goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$ est préparée par la méthode de précipitation inspirée des travaux de Weckler et Lutz. [45]. Une solution de nitrate de fer III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,3 M) est ajoutée goutte à goutte dans une solution de soude, NaOH à 0,5 M jusqu'à ce que la solution finale ait atteint une valeur de pH égale à 13.

Le précipité est lavé abondamment à l'eau ultra-pure à 50°C afin d'éliminer les ions Na^+ , puis séché à 100°C à l'étuve pendant une nuit.

La magnétite

La magnétite, Fe_3O_4 utilisée dans ce travail, est un composé commercial de chez ACROS de pureté égale à 99,99%.

Il a été vérifié par Diffraction de Rayons X que chaque composé préparé est effectivement cristallisé comme cela était prévu en suivant les modes de synthèse décrits ci-dessus. La structure cristalline de l'échantillon commercial de magnétite a également été contrôlée par cette même technique (cf. paragraphe 3.3).

Traitements des solides de référence

Tous les solides sont calcinés sous flux d'air (75 mL/min) à différentes températures comprises entre 200 et 800°C (vitesse : $2^\circ\text{C}/\text{min}$). Ces températures de calcination ont

été sélectionnées en se basant sur les phénomènes de décomposition et/ou les phénomènes thermiques qui ont été observés lors des analyses ATD-ATG.

Pour simplifier l'écriture des résultats, une nomenclature a été appliquée à tous les composés de référence de ce chapitre. Il s'agit d'une lettre majuscule qui correspond au solide concerné (F : ferrihydrite, G : goethite et M : magnétite) suivi d'une valeur qui correspond à la température de traitement sous air du solide (en degré Celsius). Par exemple, G250 correspond à l'échantillon de goethite calciné sous air à 250°C.

3.2 Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique

Les figures 3.1 à 3.3 montrent les courbes d'analyses thermiques pour la ferrihydrite et la goethite fraîchement préparées et pour la magnétite commerciale.

La courbe thermogravimétrique obtenue pour la ferrihydrite est caractérisée par deux pertes de masse successives. La première (3,3% accompagnée d'un pic endothermique centré à 90°C) peut être attribuée au départ des molécules d'eau faiblement liées (eau physisorbée), tandis que la seconde, (5,2% entre 160°C et 560°C) peut être due à la perte du groupement hydroxyle et de l'eau de cristallisation de la ferrihydrite [46, 47]. En effet, selon la formule de la ferrihydrite ($Fe_5HO_8, 4H_2O$), des molécules d'eau font partie de la structure de ce composé et sont alors fortement liées.

A 420°C, un phénomène exothermique intense est observé, il est attribué à la cristallisation de la phase hématite α - Fe_2O_3 [46]. Aucune perte de masse n'est associée à ce phénomène exothermique. En effet, la masse se stabilise à 410°C et à cette température, la ferrihydrite est totalement déshydratée en Fe_2O_3 .

Sur la courbe thermogravimétrique de la goethite, une perte de masse de 3,26% associée à un phénomène endothermique est visible à basse température (60°C - 130°C). Lorsque la température augmente, une perte de masse abrupte accompagnée d'un effet endothermique centré à 240°C est observée. Selon la littérature [40, 47], le premier phénomène endothermique observé peut être attribué au départ des molécules d'eau physisorbées. La

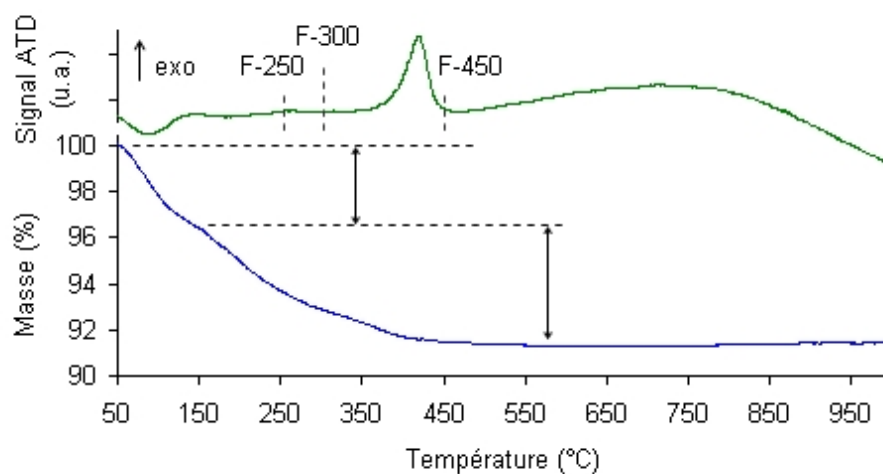


FIG. 3.1 – Courbes ATD-ATG obtenues après traitement sous air à 1000°C de la ferrihydrite

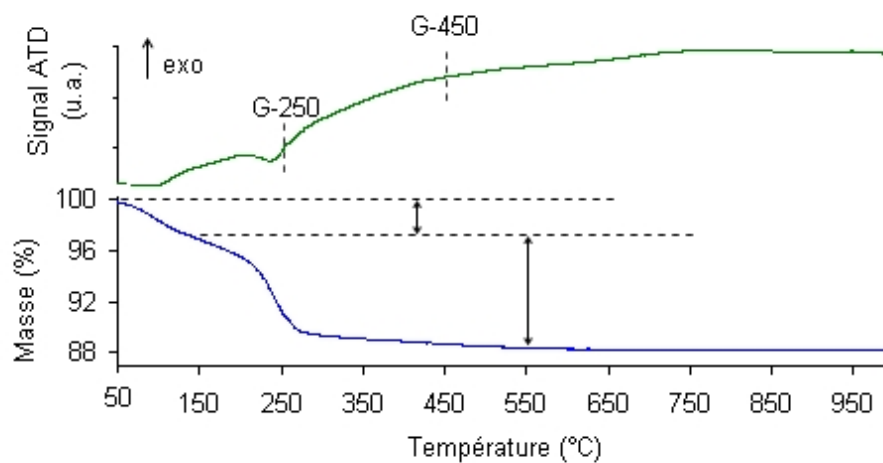


FIG. 3.2 – Courbes ATD-ATG obtenues après traitement sous air à 1000°C de la goethite

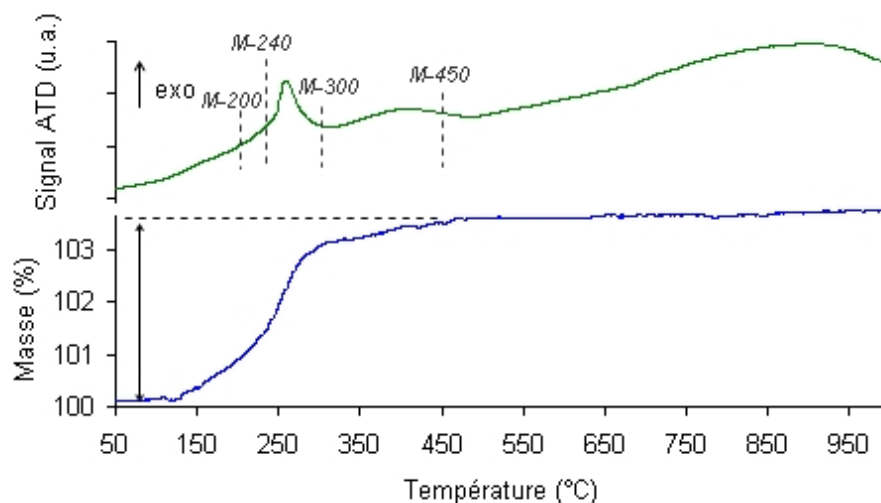


FIG. 3.3 – Courbes ATD-ATG obtenues après traitement sous air à 1000°C de la magnétite

valeur de la perte de masse associée dépend des conditions de synthèse et de conservation de l'échantillon (humidité). Le second phénomène, observé à plus haute température (240°C) correspond à la deshydroxylation de α -FeOOH qui conduit progressivement à la formation de l'hématite, α -Fe₂O₃. Après la perte de masse abrupte centrée sur 240°C qui caractérise le départ des groupements hydroxyles, une perte de masse plus lente est observée entre 300 et 550°C, cette perte correspond également à un départ d'ions OH⁻, qui dans ce cas, pourraient être plus fortement liés à la structure. La courbe ATG n'évolue plus et reste stable après 550°C.

Dans le cas de la magnétite (figure 3.3), un gain de masse est observé dans la gamme de température 130°C à 450°C ; il est attribué sans ambiguïté à une oxydation. Le gain de masse expérimental de 3,5% est en bon accord avec le gain théorique (3,45%) correspondant à la transformation de Fe₃O₄ en Fe₂O₃. Un pic exothermique bien résolu centré à 260°C est associé à ce phénomène d'oxydation. De plus, un deuxième effet exothermique, plus large a été détecté entre 330°C et 460°C.

3.3 Diffraction des Rayons X

Sur les figures 3.4 à 3.6 sont représentés les diffractogrammes RX des solides de référence ainsi que des composés issus du traitement thermique sous air de ces solides. Ces analyses permettent la confirmation de la structure des solides de référence, mais aussi la

confirmation de l'attribution des phénomènes observés par analyses thermiques.

Le diffractogramme RX de la ferrihydrite non calcinée laisse apparaître la présence de deux raies larges à des valeurs de 2Θ proches de 35° ($d = 2,69 \text{ \AA}$) et 62° ($d = 1,49 \text{ \AA}$) (figure 3.4). Selon plusieurs auteurs, ce diffractogramme peut être attribué à la ferrihydrite « 2-line » par opposition à la ferrihydrite « 6-line » dont le diffractogramme montre six raies [39, 40, 46, 48]. La ferrihydrite « 2-line » serait composée d'ions Fe^{3+} coordonnés à trois ions oxygène et trois groupements hydroxyles à l'intérieur du réseau. En surface, les ions Fe^{3+} posséderaient une coordination tétraédrique [49].

Après un traitement à 250°C , la ferrihydrite reste la phase principale, cependant des raies plus fines commencent à être observables. A 300°C , des raies peu intenses relatives à la structure hématite ont été détectées (fiche JCPDS 33-0664).

Une fois le solide calciné à 450°C , qui correspond à une température supérieure à celle du pic exothermique observé en ATD, le diffractogramme obtenu est celui de l'hématite cristallisée. La taille des cristallites, déterminée pour ce solide en utilisant l'équation de Williamson et Hall [35], varie de 10 à 22 nm.

Le diffractogramme de l'échantillon de goethite non traité (figure 3.5) confirme la présence de la structure $\alpha\text{-FeOOH}$ (fiche JCPDS 81-0463). La goethite possède un réseau hexagonal compact d'ions oxygène avec des ions ferriques dans les interstices des octaèdres délimités par les ions oxygène.

Sur le diffractogramme correspondant au solide traité à 250°C , les raies relatives à la structure goethite ne sont plus visibles, tandis que d'autres raies apparaissent, elles sont caractéristiques de l'hématite (fiche JCPDS 33-0664). Les raies de diffraction observées restent relativement larges, ce qui indique que les cristallites seraient de petites tailles. L'hématite est dans ce cas, faiblement cristallisée. Une augmentation de la température de traitement mène à une meilleure cristallisation de l'hématite. En effet, la taille des cristallites dans le cas du solide calciné à 250°C est en moyenne de 9 nm alors que cette valeur atteint 40 nm lorsque ce solide est calciné à 450°C .

La figure 3.6 montre le diffractogramme RX caractéristique de la magnétite, Fe_3O_4 (fiche JCPDS 19-0629). Quand le solide est chauffé à une température (200°C) proche de celle du premier phénomène exothermique détecté en analyse thermique, le diffractogramme

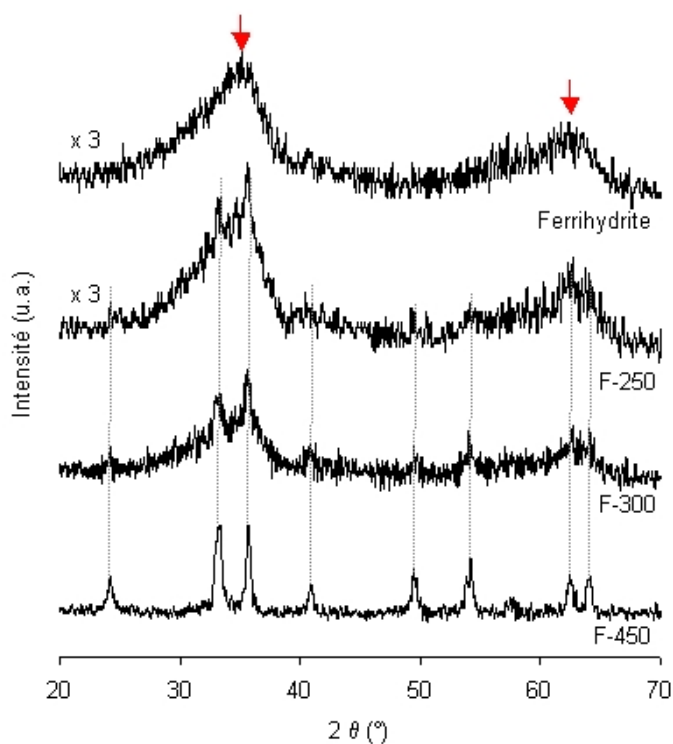


FIG. 3.4 – Diffractogrammes RX de la ferrihydrite fraîchement préparée puis traitée sous air. Les flèches rouges indiquent la phase ferrihydrite, les traits gris indiquent la phase hématite

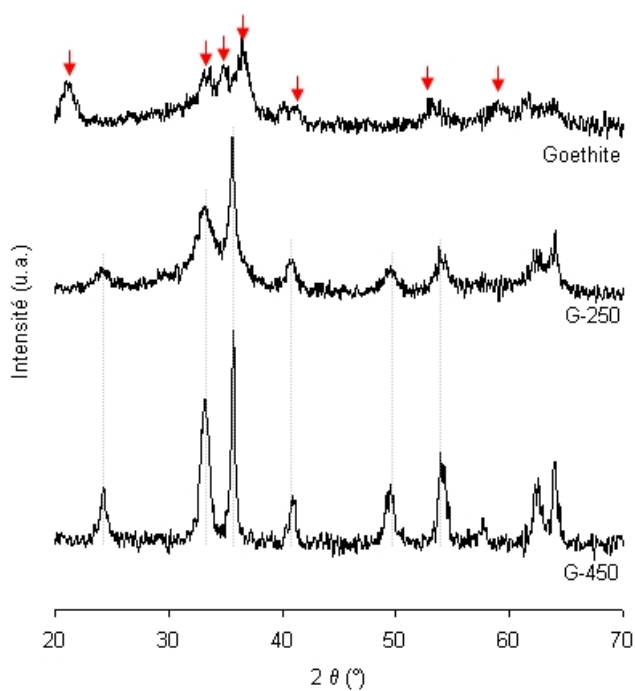


FIG. 3.5 – Diffractogrammes RX de la goethite fraîchement préparée puis traitée sous air. Les traits gris montrent la phase hématite.

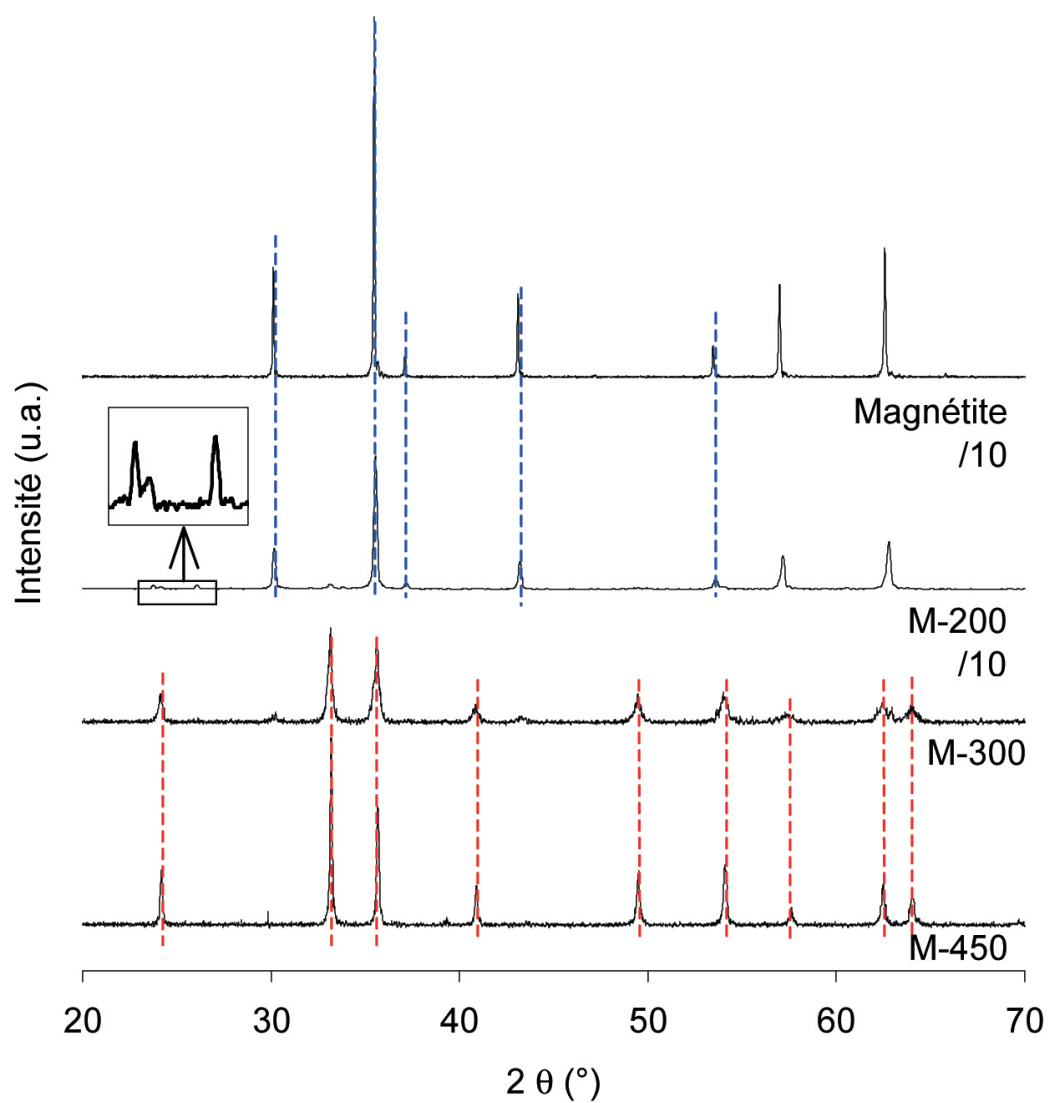


FIG. 3.6 – Diffractogrammes RX de la magnétite commerciale puis traitée sous air. Les pointillés bleus montrent la phase magnétite et les pointillés rouges montrent la phase hématite.

semble révéler la présence de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en plus de l'hématite et de la magnétite résiduelle. La présence de maghémite est difficile à observer en DRX car ce composé possède une structure proche de celle de la magnétite. En effet, ces deux composés cristallisent dans une maille cubique dont le paramètre de maille a est très proche (pour la magnétite : $a = 0,8396$ nm et pour la maghémite : $a = 0,8347$ nm [40]). De ce fait, les diffractogrammes RX correspondants sont quasiment identiques.

Néanmoins, deux indices permettent de penser à la présence de maghémite. En effet, les raies caractéristiques de la magnétite sont moins intenses et plus larges sur le diffractogramme M-200 que sur celui de la magnétite non traitée, ceci indique une destruction de la structure magnétite. De plus, deux raies très peu intenses sont visibles à $2\Theta = 24^\circ$ ($d = 3,70$ Å) et 26° ($d = 3,43$ Å) (fiche JCPDS 39-1346), ces deux raies de diffraction permettent de faire la différence entre les phases magnétite et maghémite.

Quand le solide est calciné à 300°C , seule la phase hématite est présente. La taille des cristallites d'hématite varie de 62 nm pour ce solide à 90 nm pour le solide calciné à 450°C .

La figure 3.7 montre la structure cristalline de la goethite, de l'hématite et de la magnétite d'après Cornell et Schwertmann [40]. La structure de la ferrihydrite n'est pas représentée sur cette figure. En effet, différentes études ont été menées à ce sujet et plusieurs structures ont ainsi été proposées. Cependant, il est difficile d'élucider la structure de la ferrihydrite à cause de son faible degré d'ordre cristallin [40].

Pour les trois solides, les données DRX sont en bon accord avec les observations d'analyses thermiques décrites dans le paragraphe 3.2.

Le traitement thermique sous air de chaque solide donne lieu à la formation de l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Toutefois, sa formation intervient à des températures différentes selon la structure des composés initiaux considérés $\text{Fe}_5\text{HO}_8,4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ ou Fe_3O_4 .

En résumé, grâce à sa stabilité, la ferrihydrite se transforme en hématite principalement au dessus de 420°C . Quant à la formation de l'hématite à partir de la goethite, elle est facilement obtenue à partir de 240°C quand la deshydroxylation est achevée. Finalement, l'oxydation de la magnétite passe par un intermédiaire la maghémite avant d'achever sa conversion complète en hématite à une température proche de 450°C .

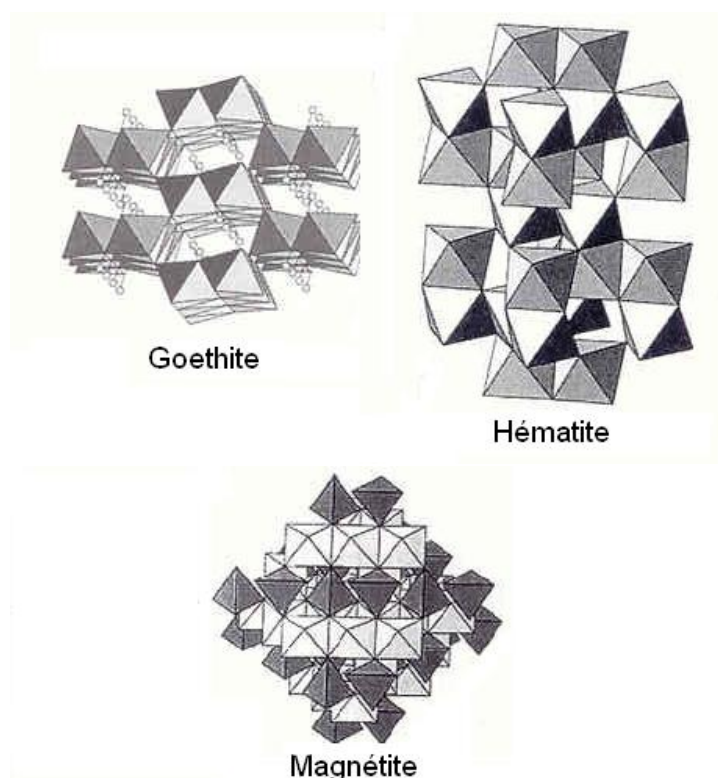


FIG. 3.7 – Représentation de la structure de la goéthite, de l'hématite et de la magnétite [40]

3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La décomposition thermique sous air des composés de référence a été suivie *in situ* par spectroscopie IR en réflexion diffuse.

Le spectre de la ferrihydrite (figure 3.8) montre plusieurs bandes caractérisant [40, 39] :

- les vibrations d'élongation des liaisons O-H dans les groupements hydroxyles de surface et dans les molécules d'eau (3400 cm^{-1})
- le mode de déformation des liaisons Fe-OH (1337 cm^{-1}),
- le mode de déformation des liaisons Fe-O (1466 cm^{-1}),
- les molécules d'eau adsorbées (1625 cm^{-1}).

Lors de la décomposition thermique *in situ* (cf. figure 3.9), jusqu'à 250°C le spectre obtenu est encore celui de la ferrihydrite, cependant, l'intensité des bandes relatives aux liaisons O-H dans les groupements hydroxyles tend à diminuer ce qui s'explique par une destruction progressive de la structure ferrihydrite.

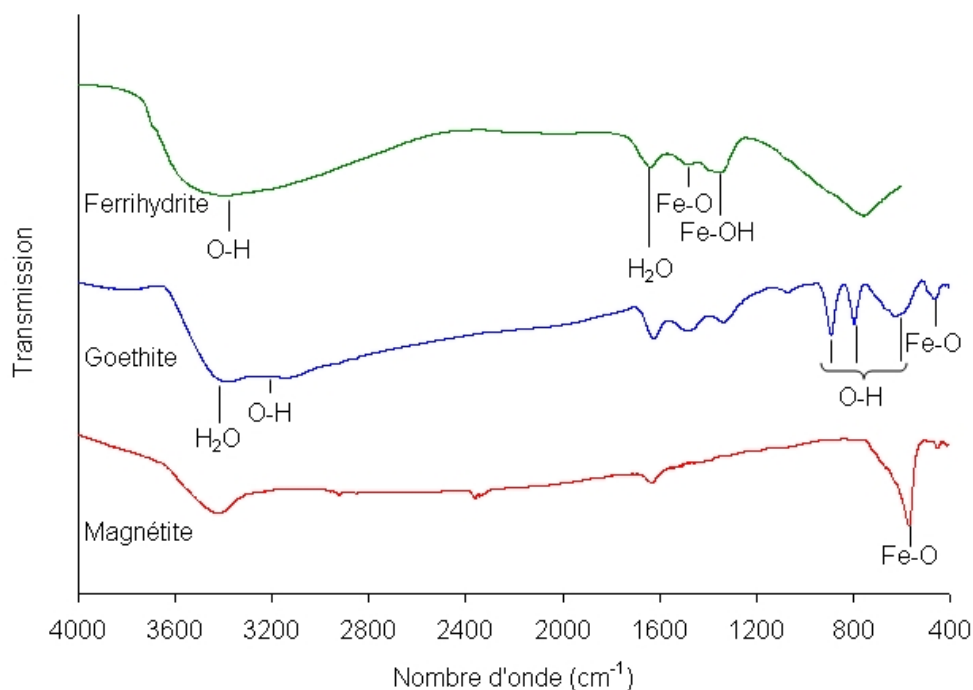


FIG. 3.8 – Spectres IR des composés de référence.

Sur le spectre enregistré à 300°C, les bandes des liaisons O-H ne sont quasiment plus visibles.

La technique de spectroscopie IR en réflexion diffuse ne nous permettant pas d'enregistrer des spectres en dessous de 700 cm^{-1} , les composés calcinés sous air à différentes températures, ont été analysés par spectroscopie IR en transmission (pastille KBr) dans la gamme 800-400 cm^{-1} .

Lors du traitement de l'échantillon à 300°C, le spectre montre deux pics situés à 530 et 430 cm^{-1} qui sont dus à la formation de l'hématite. Ces pics deviennent plus intenses et mieux résolus à 500°C, ce qui indique une meilleure cristallisation de l'hématite à cette température.

Le spectre IR obtenu pour la goethite non traitée (figure 3.8) montre deux bandes larges situées à 3450 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations des liaisons H-O-H des molécules d'eau adsorbées sur la surface de la goethite pour la première, et des vibrations d'élongation des liaisons O-H dans les groupements hydroxyles pour la seconde. Les vibrations de déformations de ces liaisons O-H sont observables à 890 et 795 cm^{-1} tandis que leur mode de translation est représenté par le pic à 621 cm^{-1} . Les vibrations

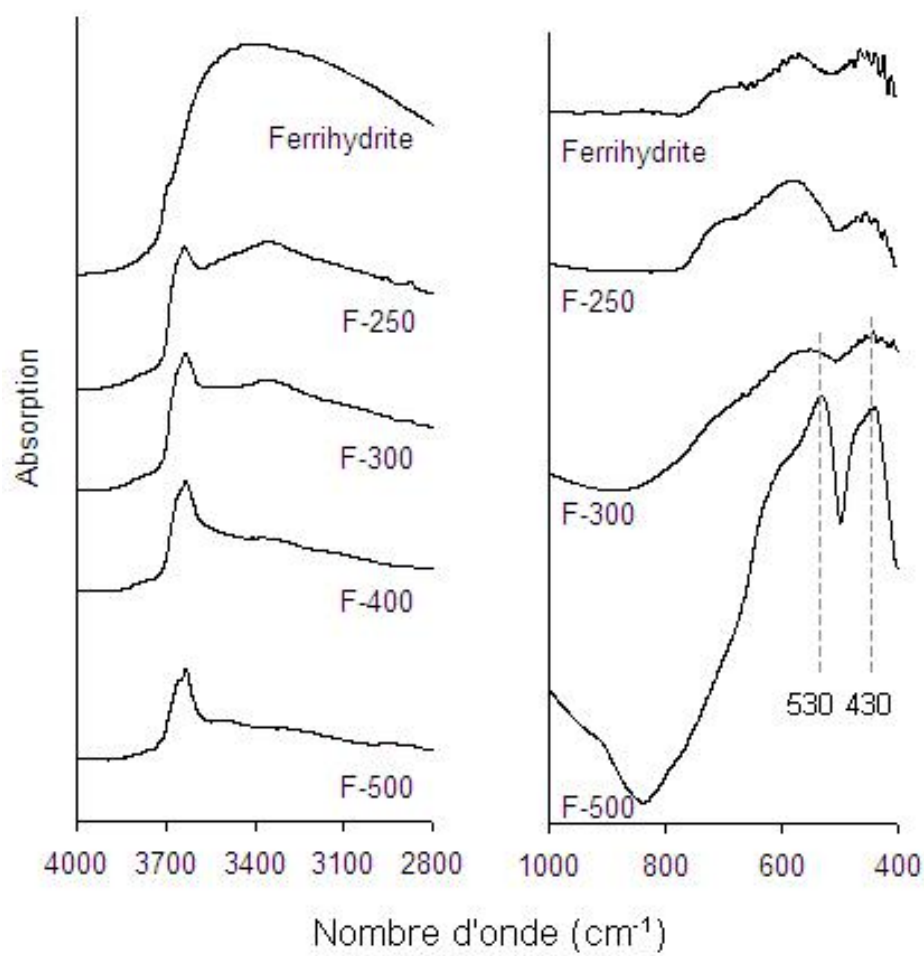


FIG. 3.9 – Spectres IR obtenus lors de la décomposition thermique sous air de la ferrihydrite

caractéristiques des liaisons Fe-O ont été détectées par le pic à 458 cm^{-1} [45, 50].

La deshydroxylation de la goethite peut être suivie en observant l'évolution des bandes IR relatives aux liaisons O-H [50].

La figure 3.10 présente la zone 4000 à 2000 cm^{-1} où sont visibles les bandes relatives aux vibrations des liaisons O-H sur les spectres IR obtenus pour la décomposition de la goethite entre 210 et 310°C . D'après cette figure, la diminution de l'intensité de la bande à 3200 cm^{-1} commence à 250°C et est bien visible à partir de 280°C . A 310°C , l'intensité a diminué drastiquement et la bande n'est quasiment plus visible.

Dans une gamme spectrale différente, un suivi des bandes situées à 890 et 795 cm^{-1} , relatives aux groupements hydroxyles a été réalisé. La figure 3.11 montre une disparition de ces bandes quand la température atteint 300°C .

D'après ces résultats, la déshydroxylation de la goethite se produit à une température proche de 250°C . Ceci est en bon accord avec les observations d'analyses thermiques mais aussi avec la littérature. En effet, Ruan et al. ont observé la destruction de $\alpha\text{-FeOOH}$ par spectroscopie IR également, entre 240 et 250°C [50].

Comme le montrent les analyses thermiques et la DRX, la décomposition thermique de la goethite conduit à la formation de l'hématite. D'après la littérature, le spectre infrarouge de l'hématite est caractérisé par deux bandes situées à 440 et 524 cm^{-1} avec un épaulement à 645 cm^{-1} [40].

Après un traitement de la goethite à 250°C , deux bandes sont observables à 437 et 524 cm^{-1} (avec un épaulement à 645 cm^{-1}), ce qui confirme bien l'apparition de l'hématite. Lorsque la température de traitement augmente, les bandes deviennent mieux résolues et plus intenses.

La décomposition de la magnétite n'a pas été étudiée *in situ* en réflexion diffuse, car les bandes relatives à cette structure sont localisées en dessous de 700 cm^{-1} . La figure 3.12 montre les spectres IR obtenus (pastille KBr) pour l'échantillon de magnétite commercial, puis les solides obtenus à l'issue de traitements thermiques à différentes températures.

Le spectre de la magnétite (figure 3.12) est caractérisé par une seule bande située à 575 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations des liaisons Fe-O dans Fe_3O_4 [51]. A partir du traitement à 200°C , plusieurs raies apparaissent progressivement à 435 cm^{-1} , 576 cm^{-1} ,

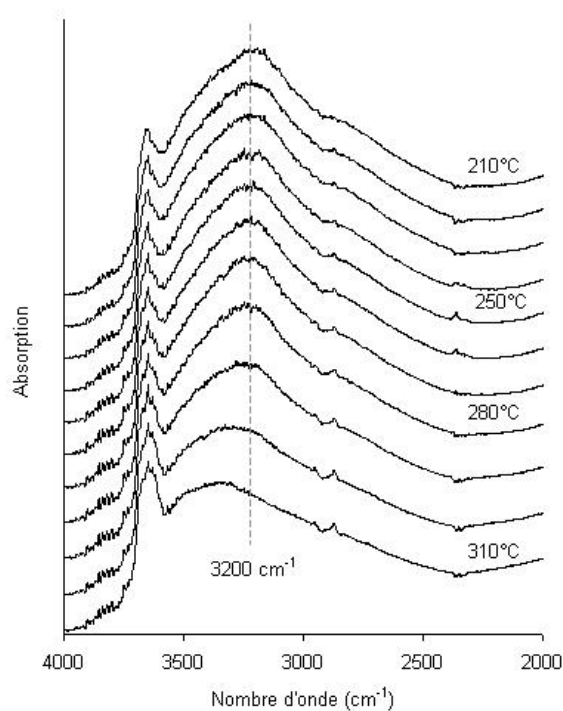


FIG. 3.10 – Spectre IR dans la gamme $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ de la goethite traitée *in-situ* sous air

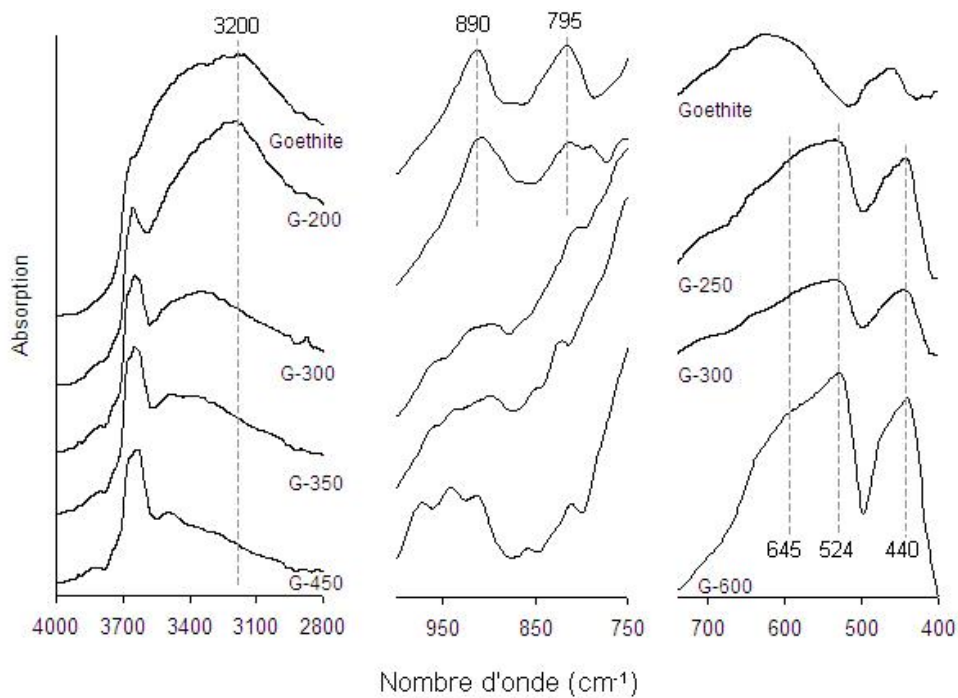


FIG. 3.11 – Spectres IR obtenus lors de la décomposition thermique sous air de la goethite

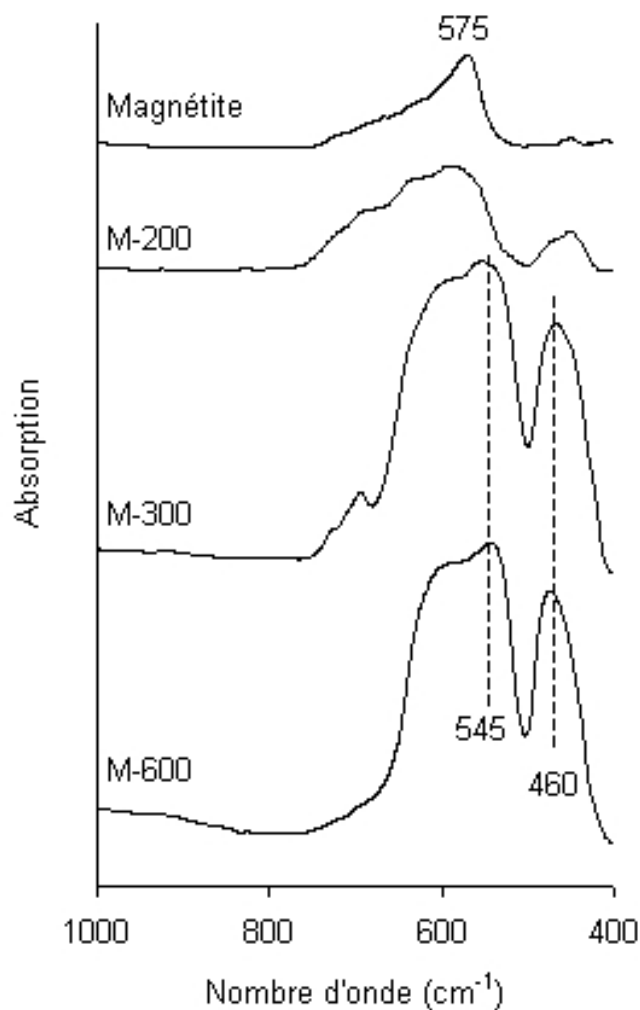


FIG. 3.12 – Spectres IR de la magnétite commerciale et traitée sous air

630 cm⁻¹ et 680 cm⁻¹. Ces raies indiquent la formation de la maghémite [40]. Ceci est en accord avec les informations fournies par l'analyse DRX de ce composé.

A partir de 300°C, les deux bandes caractéristiques de la présence de l'hématite sont présentes (545 cm⁻¹ et 460 cm⁻¹) [51, 52].

Pour les trois composés de référence, leurs analyses par DRX et par spectroscopie IR selon la température de traitement sont en bon accord au niveau de la composition de chaque échantillon. De plus, les résultats obtenus par ces deux techniques confirment bien l'attribution des phénomènes observés en analyse thermique.

A partir de la goethite, l'hématite se forme facilement vers 240°C, une fois la déshydroxylation terminée. A cause de sa stabilité, la ferrihydrite se transforme en hématite

cristallisée principalement au-dessus de 420°C. Finalement, l'oxydation de la magnétite passe d'abord par la maghémite puis vers 450°C la conversion en hématite est totale.

3.5 Résonance Paramagnétique Electronique

La RPE est une technique puissante pour l'identification des espèces Fe^{3+} isolées dans différentes symétries mais aussi des clusters d'oxydes de fer plus ou moins agglomérés [53]. De plus, les oxydes de fer que nous avons choisi, sont connus pour leurs propriétés antiferromagnétiques ou ferromagnétiques qui dépendent de leur structure cristallisée.

La RPE n'est pas une technique directement destinée à la détermination des propriétés magnétiques. Il est plus d'usage de faire appel à la mesure de susceptibilité magnétique [54]. Néanmoins et bien que les signaux détectés par RPE dans notre cas soient larges, des informations sur les propriétés magnétiques des composés de référence peuvent être obtenues en considérant l'évolution de l'intensité du signal en fonction de la température d'enregistrement [55].

Le spectre RPE à T_A de l'échantillon de **ferrihydrite** (figure 3.13 et table 3.1) est la superposition de deux signaux : un signal situé à champ magnétique faible (S1, $g_{max} = 13,833$) et un signal intense (S2) caractérisé par une valeur de $g = 2,050$. La simulation des spectres avec le logiciel SIMFONIA (Bruker) [56] a pu montrer que ces signaux présentent essentiellement une forme lorentzienne. Cette forme de signal tend à indiquer que les espèces détectées présentent de fortes interactions spin-spin.

Suite au traitement du solide sous air jusqu'à 300°C, le signal S2 est détecté à T_A , mais il n'a pas été repéré à la température de l'azote liquide. La valeur du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ vaut donc zéro dans ce cas.

Cette absence de signal à la température de l'azote liquide pourrait indiquer que les espèces possèdent des propriétés antiferromagnétiques (cf. chapitre 2, partie 2.2.1). Cette caractéristique est en effet connue pour la ferrihydrite, pour laquelle une valeur de température de Néel a été déterminée pour des cristaux bien définis, $T_N = 77^\circ\text{C}$ (350 K) [39, 57].

Dans notre cas, l'échantillon n'est probablement ni hautement cristallisé, ni complètement cristallisé dans la structure ferrihydrite d'après le diffractogramme RX obtenu (cf.

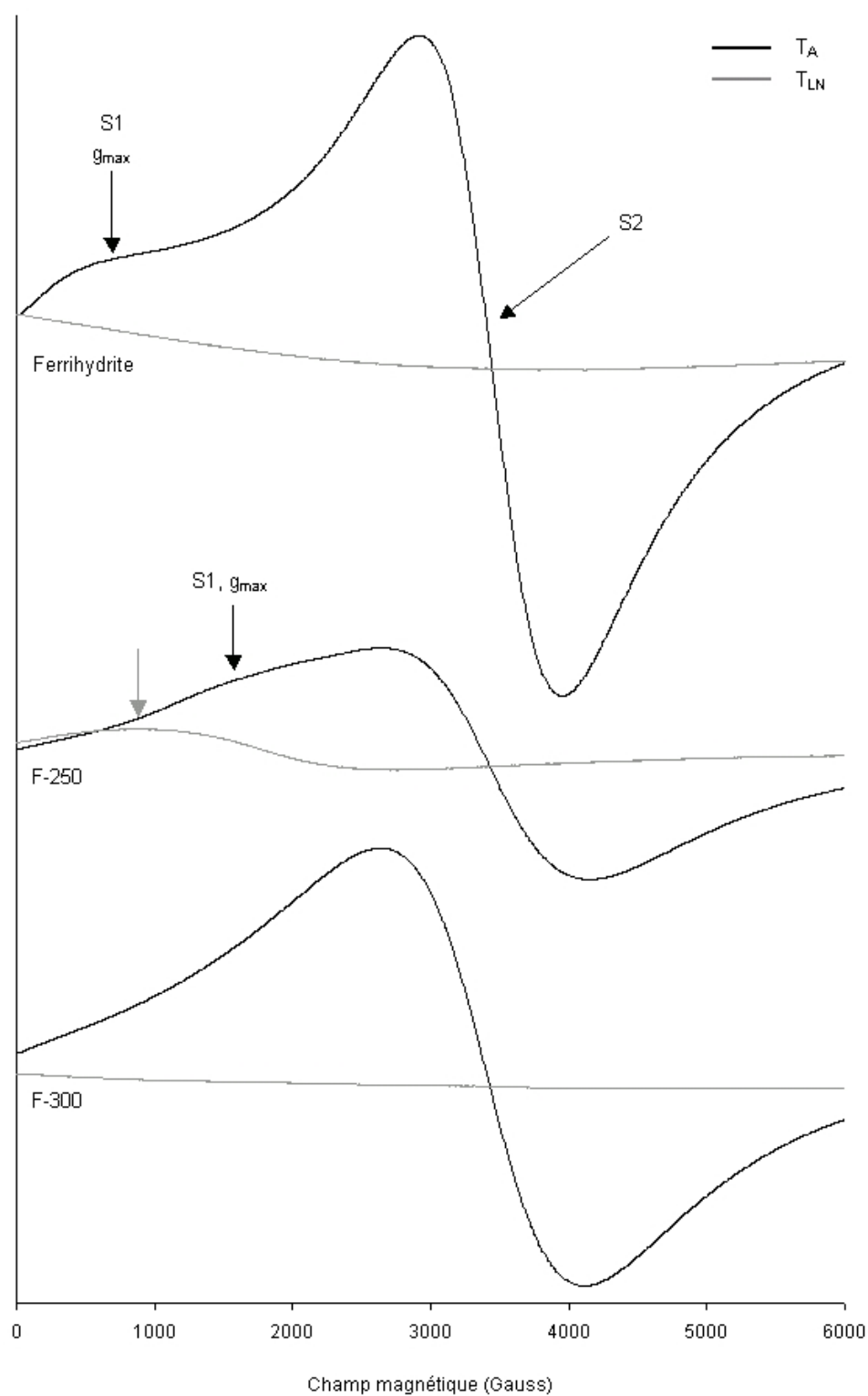


FIG. 3.13 – Spectres RPE de la ferrihydrite fraîchement préparée et traitée sous air, enregistrés à la température ambiante (T_A , en noir) et à la température de l'azote liquide (T_{LN} , en gris)

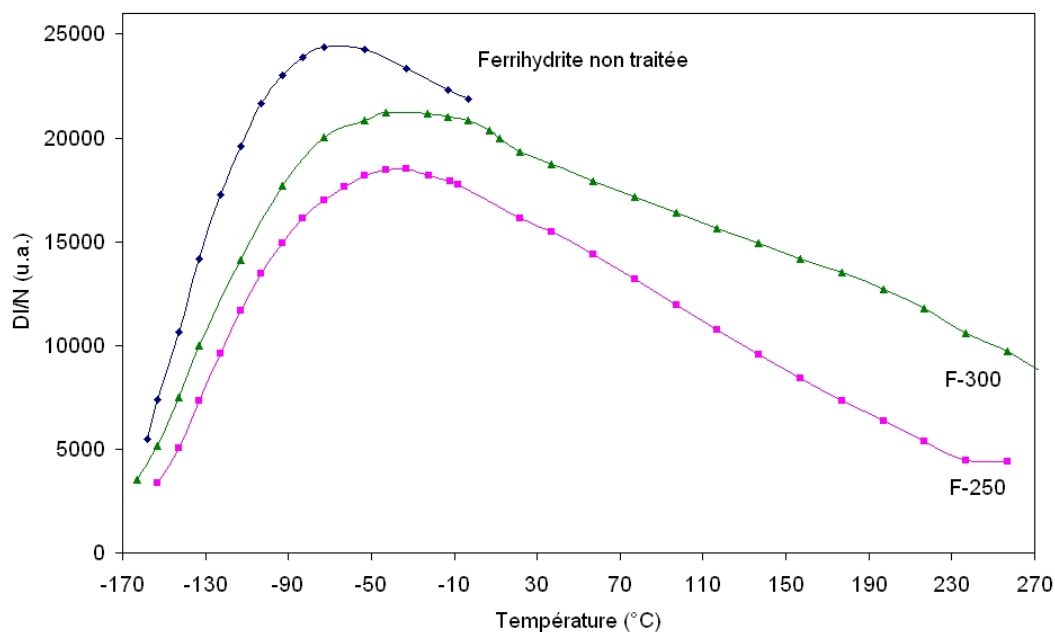


FIG. 3.14 – Evolution de la quantité d'espèces paramagnétiques (DI/N : double intégrale normalisée du signal dérivé) en fonction de la température d'enregistrement du signal RPE pour la ferrihydrite fraîchement préparée, calcinée à 250°C et 300°C

figure 3.4).

Pour autant, il nous est apparu important d'étudier comment évolue l'intensité du signal RPE en fonction de la température d'enregistrement, ce qui permettrait de confirmer notre attribution pour le signal S2, en admettant que ce signal S2 contribue le plus au spectre RPE. Pour un solide antiferromagnétique, une diminution de l'intensité du signal est attendue en dessous de sa valeur de température de Néel, T_N (cf. chapitre 2). Ce suivi a été effectué pour la ferrihydrite fraîchement préparée, puis calcinée à 250°C et 300°C (figure 3.14).

Pour l'échantillon fraîchement préparé, quand la température d'enregistrement diminue, l'intensité du signal, qui est supposée être proportionnelle à la susceptibilité magnétique, augmente progressivement mais dans une mesure moindre que pour un composé purement paramagnétique (loi de Curie).

Un maximum d'intensité est obtenu, puis pour des températures plus basses, l'intensité décroît fortement. Pour les composés antiferromagnétiques, ce maximum d'intensité correspond à la température de Néel. Il est relevé ici pour une température proche de

Solide	Température ambiante (T_A)			Température de l'azote liquide (T_{LN})			$Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$
	g	g_{max}	ΔH_{pp}	g	g_{max}	ΔH_{pp}	
Ferrihydrite	2,050	2,406	1040 G	-	-	-	-
		13,833			-		
F-250	2,068	2,647	1525 G	-	-	-	0,2
		4,904		3,643	8,014	1828 G	
F-300	2,072		1490 G	-		-	≈ 0
F-450	-		-	-		-	-
Goethite	2,026	2,630	1564 G	2,17	3,737	2546 G	0,7
G-250	2,063	2,969	1997 G	-	-	-	≈ 0
G-350	-		-	-		-	-
Magnétite	3,031	21,324	3909 G	-		-	-
M-200	2,508	6,550	2466 G	2,714	7,594	3773 G	1,0
M-240	2,296	3,505	2116 G	2,456	4,075	2228 G	0,9
M-300	2,363	3,985	2299 G	2,457	4,239	2411 G	2,1
M-450	2,601	5,960	3061 G	-	-	-	≈ 0

TAB. 3.1 – Paramètres des spectres RPE relatifs aux composés de référence

-68°C.

Pour les échantillons de ferrihydrite traités à 250°C et 300°C, l'évolution de l'intensité du signal RPE en fonction de la température d'enregistrement est similaire à celle de la ferrihydrite non traitée. Toutefois, il apparaît que l'intensité des signaux est dans ce cas globalement plus faible. De plus, les valeurs de température correspondant au maximum atteignent près de -43°C pour le solide F250 et sont déplacées entre -40°C et 0°C pour le solide F300.

Pour ces trois solides, cette expérience confirme la présence d'espèces antiferromagnétiques. Néanmoins, il s'avère les valeurs de température de Néel relevées sont inférieures à celle connue pour la ferrihydrite ($T_N = 77^\circ\text{C}$ (350 K) [39, 57]). Comme mentionné précédemment, cette différence s'expliquerait par la cristallinité relativement pauvre du composé synthétisé.

Le décalage des valeurs de T_N vers des températures plus élevées signifierait par ailleurs que le caractère antiferromagnétique du solide croît.

Revenons au signal S1 détecté à champ faible et à T_A sur l'échantillon non traité. Sa position semble dépendre de la température de traitement du solide. En effet, ce signal est déplacé vers des valeurs de champ plus élevées quand le solide a été traité à 250°C ($g_{max} = 4,904$). De plus, pour ce solide F250, un déplacement du signal vers des champs plus faibles est relevé quand la température d'enregistrement est diminuée (T_{LN}). Ce phénomène a été observé précédemment par différents auteurs [53, 58, 59, 60] et s'expliquerait par la présence de particules superparamagnétiques.

Le superparamagnétisme a été largement étudié par Griscom [59]. Il est rencontré en général, dans des cristallites de petites tailles, entre 2 et 20 nm, qui présentent un comportement paramagnétique. La présence de cristallites superparamagnétiques est donc proposée dans les solides ferrihydrite non traitée et F250. Pour une température de calcination plus élevée, la disparition de ces entités superparamagnétiques peut s'expliquer par un grossissement des cristaux et probablement aussi par la transformation de phase qui se produit dans cette gamme de température. Cette attribution est compatible avec les données de taille de cristallites obtenues pour ce solide traité à une température inférieure ou égale à 250°C. En exemple, Hseih et al. [61] ont montré qu'une augmentation de la taille de cristallites de Fe_2O_3 en fonction de la température de calcination, entraînait une disparition des propriétés superparamagnétiques.

Le spectre RPE de la **goethite** enregistré à température ambiante et à température de l'azote liquide montre des signaux larges (figure 3.15). La simulation de ces spectres révèle qu'ils résultent de la superposition d'au moins deux signaux caractérisés par la même valeur de facteur g mais de largeur (ΔH_{pp}) différente. Les signaux sont de forme lorentzienne, ce qui traduit l'existence de fortes interactions spin-spin, comme dans le cas de la ferrihydrite. L'intensité du signal devient plus faible quand la température d'enregistrement diminue et le rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ prend alors une valeur de 0,7.

α -FeOOH est généralement défini comme un composé antiferromagnétique avec une température de Néel, $T_N = 400 \text{ K} = 127^\circ\text{C}$ [40]. La diminution de l'intensité du signal RPE est attendue dans ce cas quand la température d'enregistrement baisse. Le signal détecté à -196°C reste toutefois intense, ce qui signifierait que des espèces autres que antiferromagnétiques contribuent à ce signal. En effet, comme pour l'échantillon de ferrihydrite, la goethite de départ n'est pas hautement cristallisée et peut probablement contenir des espèces Fe^{3+} amorphes d'un point de vue cristallographique. Ces caractéristiques du solide peuvent expliquer le signal observé à -196°C .

Après traitement du solide à 250°C , un signal large est détecté uniquement à température ambiante. Lorsque le solide est traité à plus de 250°C , l'intensité de ce signal large décroît. Finalement, le signal RPE disparaît totalement quand la température de traitement atteint 450°C et ce, quelque soit la température d'enregistrement.

L'absence de signal RPE à T_{LN} à partir du traitement à 250°C montre une évolution du solide, avec très probablement, la formation en totalité de particules antiferromagnétiques.

D'après les mesures de spectroscopie IR et de DRX, la formation de l'hématite à partir de la goethite a été observée dès 240°C et au-dessus de cette température, la cristallisation de la phase hématite devient meilleure (cf. paragraphes 3.4 et 3.3).

Par conséquent, les signaux RPE observés pour la goethite traitée à $T > 240^\circ\text{C}$, peuvent être attribués à des espèces qui deviennent plus ordonnées quand la température de traitement du solide augmente. Ces espèces seraient localisées dans des cristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De plus, l'évolution de l'intensité du signal serait liée à l'augmentation progressive de la valeur de la température de Néel (T_N) du solide qui tend à s'approcher de la valeur connue pour l'hématite cristallisée ($T_N = 956 \text{ K}$ ou 683°C [40]). En effet, après un traitement du solide à 450°C , un ordre antiferromagnétique important existe puisqu'aucun signal RPE n'a été détecté pour ce solide.

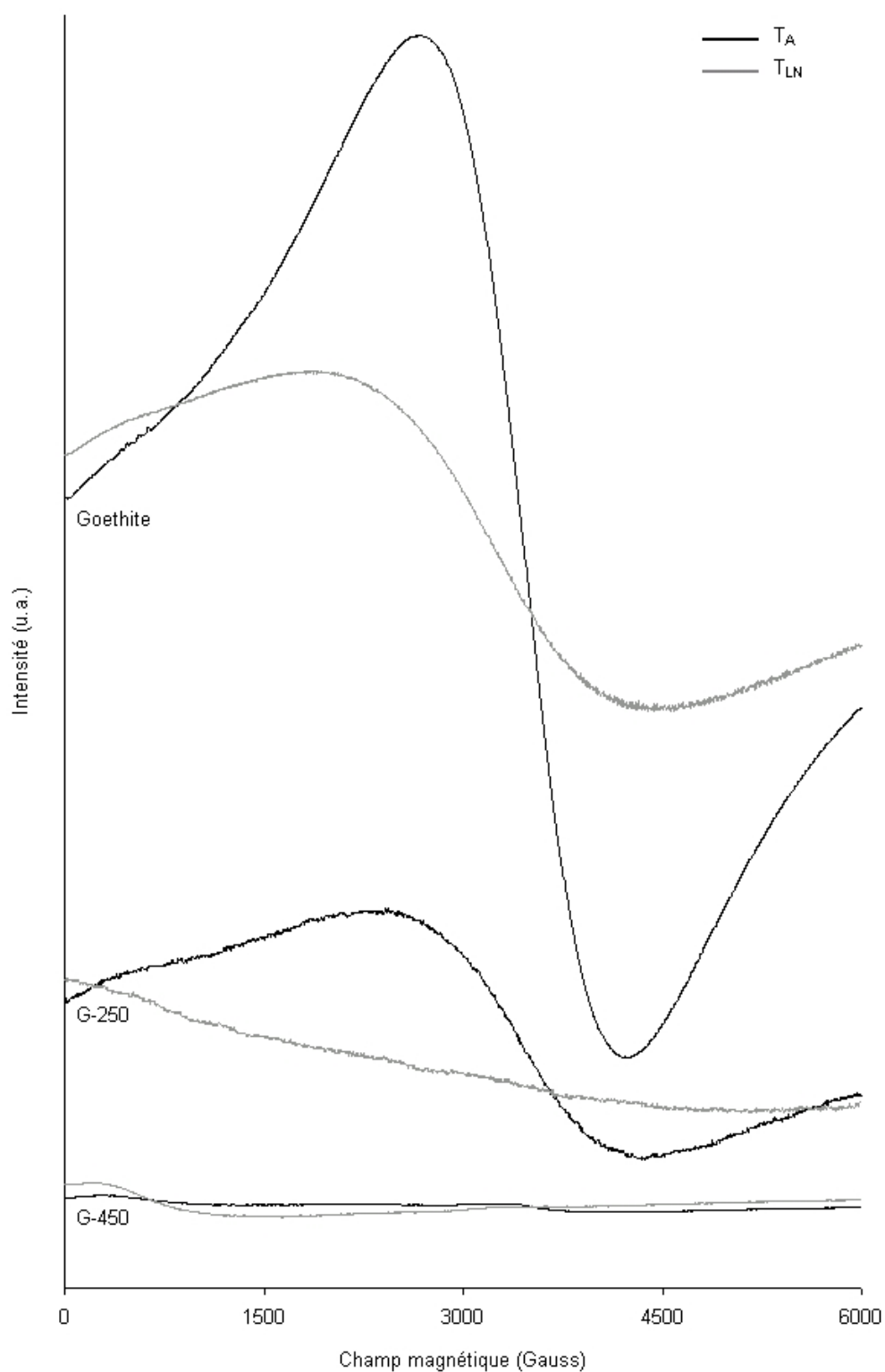


FIG. 3.15 – Spectres RPE de la goethite fraîchement préparée puis traitée sous air, enregistrés à la température ambiante (T_A , en noir) et à la température de l'azote liquide (T_{LN} , en gris)

Pour la goethite, les mesures RPE en température variable apporteraient très probablement des observations similaires à celles faites pour la ferrihydrite. Seule la valeur de la température de Néel serait différente.

Revenons sur la détection à T_A du signal peu intense apparaissant à champ faible ($g_{max} \approx 13$) pour la goethite fraîchement préparée et pour les solides G250 et G350. Ce signal est difficilement exploitable mais il n'est pas exclu qu'il corresponde à la présence de petites particules superparamagnétiques.

Le spectre RPE de la **magnétite** (fig 3.16) enregistré à T_A montre un signal large asymétrique caractérisé par $g = 3,031$ et $g_{max} = 20$. Lorsque le solide est calciné à 200°C et à 240°C , les signaux deviennent plus étroits (cf. table 3.1) et sont décalés vers des valeurs de g_{max} plus faibles (cf. figure 3.17). De plus, l'intensité de ces signaux est quasiment identique entre T_A et T_{LN} et donc, $Ns(T_{LN})/Ns(T_A) \approx 1$. Pour des températures plus élevées ($T > 300^\circ\text{C}$), une diminution progressive du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ est observée, il atteint zéro pour le solide M450, puis à partir de 500°C , le signal RPE disparaît quelque soit la température d'enregistrement (non représenté sur la figure 3.16).

Ces observations peuvent être expliquées en prenant en compte les différentes étapes de la décomposition thermique sous air de la magnétite. En effet, les mesures IR et DRX ont montré que l'oxydation thermique de Fe_3O_4 conduit d'abord à la formation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avant de donner à plus haute température $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La valeur proche de 1 obtenue pour le rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ (M-200 et M-240) peut être due à la présence de la magnétite restante et à la formation de maghémite, composés qui possèdent un comportement ferrimagnétique ($\text{Fe}_3\text{O}_4 : T_C = 853 \text{ K} = 580^\circ\text{C}$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : T_C = 948 \text{ K} = 675^\circ\text{C}$).

Pour l'échantillon de magnétite de départ, le suivi de l'intensité du signal RPE en fonction de la température d'enregistrement est donné sur la figure 3.18. L'intensité du signal ne varie que très légèrement en abaissant la température d'enregistrement entre T_A et T_{LN} . Ceci est différent de ce qui est observé pour des composés à caractère antiferromagnétique comme la ferrihydrite ou la goethite (cf. figure 3.14).

Cette observation (cf. figure 3.18) est cohérente avec le caractère ferrimagnétique de la magnétite qui présente un alignement antiparallèle des spins sans compensation complète en dessous de sa valeur de température de Curie.

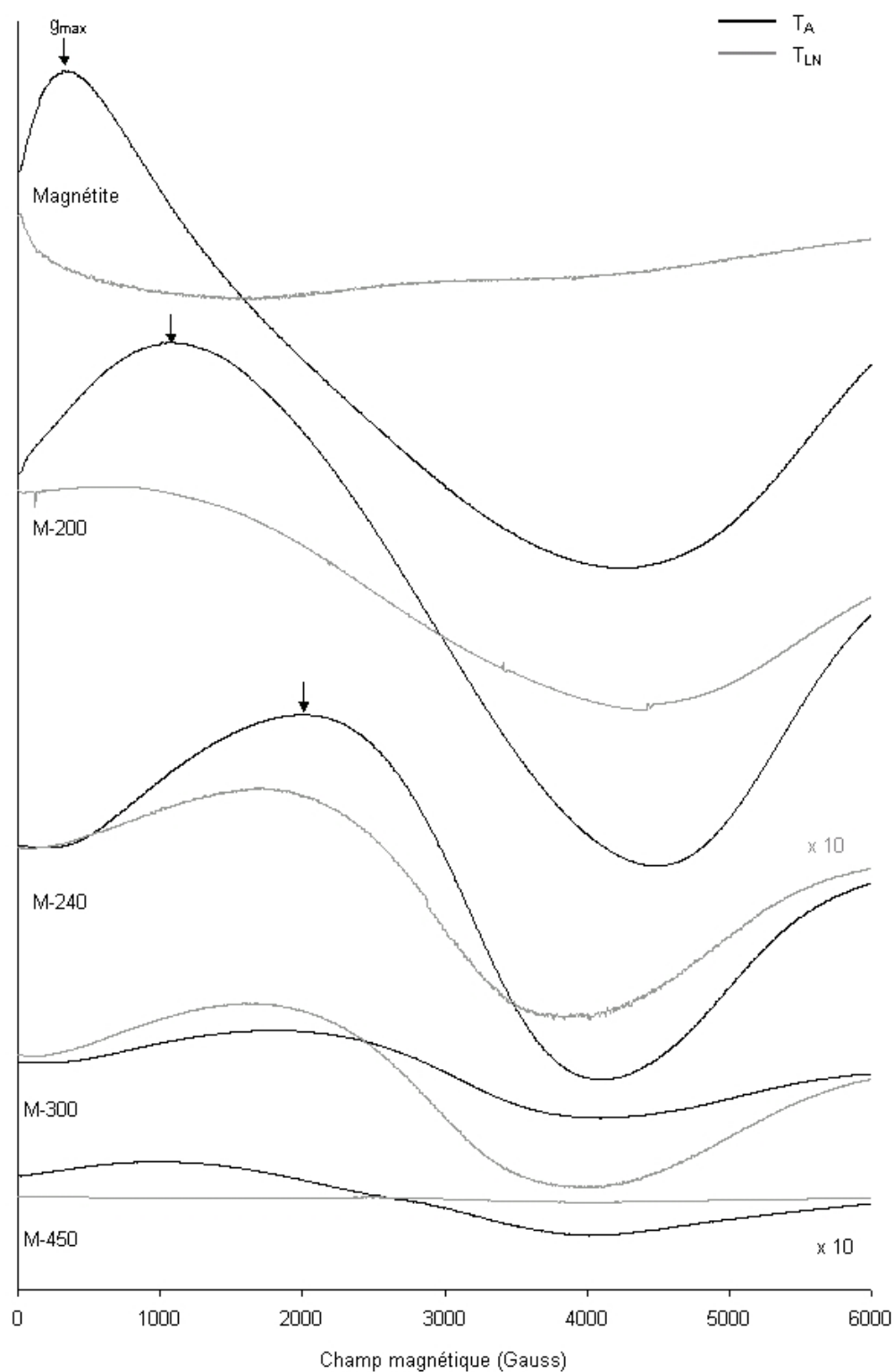


FIG. 3.16 – Spectres RPE de la magnétite commerciale puis traitée sous air, enregistrés à la température ambiante (T_A , en noir) et à la température de l'azote liquide (T_{LN} , en gris)

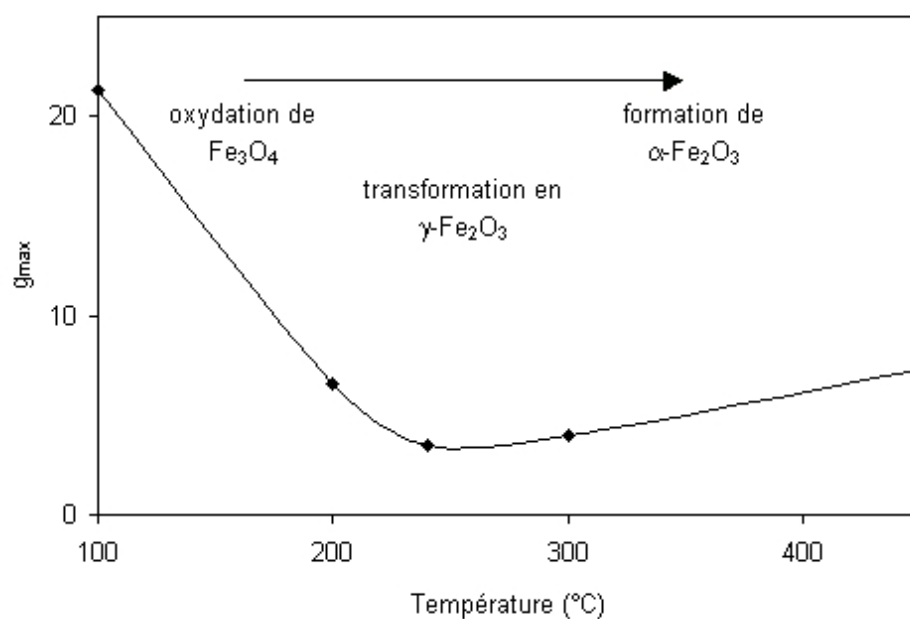


FIG. 3.17 – Evolution de la valeur de g_{max} en fonction de la température de traitement de la magnétite

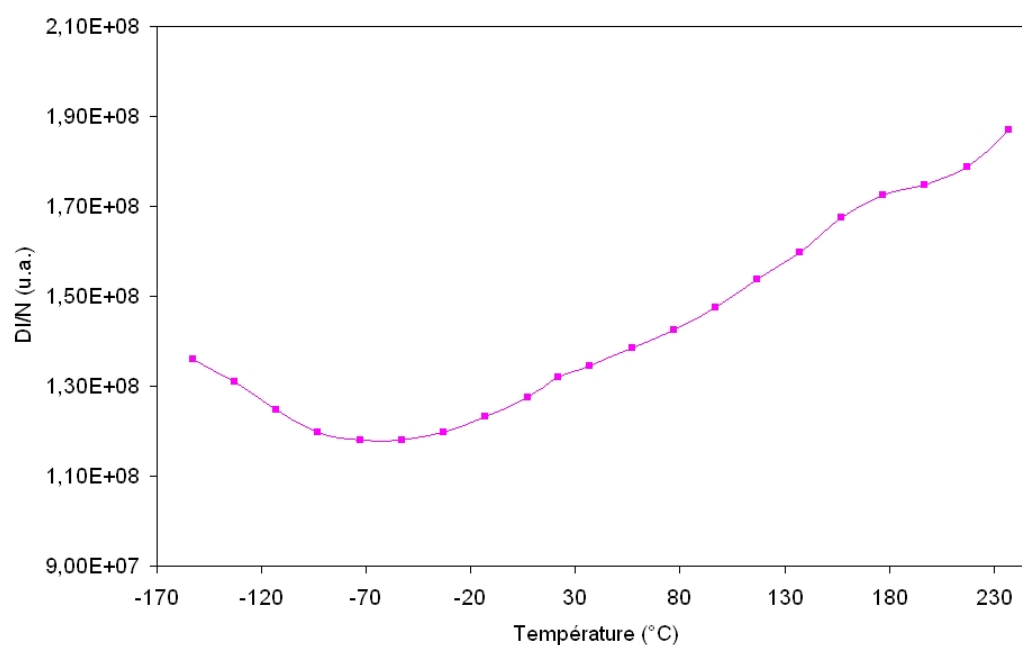


FIG. 3.18 – Evolution de la quantité d'espèces paramagnétiques (DI/N) en fonction de la température d'enregistrement du signal RPE pour la magnétite

Contrairement à la goethite et à la ferrihydrite, pour la magnétite traitée à 450°C, un signal RPE a été détecté à T_A alors qu'à cette température, la phase hématite a été mise en évidence par DRX et IR. Dans ce cas, l'hématite ne possède pas le même état magnétique que celle obtenue après traitement à 450°C de la goethite et de la ferrihydrite.

Dans ce chapitre, une étude de caractérisation des composés de référence et des composés résultant de leur traitement thermique sous air a été menée. Les différentes techniques utilisées (ATD-ATG, DRX, spectroscopie IR) ont permis de suivre la transformation des solides et de caractériser leur structure jusqu'à l'obtention d'hématite formée dans chaque cas.

Ces résultats ont servi de support pour l'attribution des spectres RPE. Des informations sur les interactions antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, qui dépendent de la structure cristalline du solide, ont été obtenues par une exploitation de l'évolution de l'intensité des signaux RPE en fonction de la température d'enregistrement, mais aussi par la position de ces signaux.

En définitive, nous avons constaté que le ferrimagnétisme est observé lorsque le signal RPE est décalé vers les champs faibles et que le rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ possède une valeur proche de 1. En revanche, pour l'antiferromagnétisme, un signal à champ central et une valeur du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ faible (< 1) sont enregistrés.

Chapitre 4

Etude à la source des poussières émises par le site sidérurgique

Afin de connaître et de mettre en évidence les caractéristiques des émissions particulières de chaque unité du site sidérurgique, une étude des poussières rejetées par ces sources a été entreprise. Des prélèvements de poussières ont ainsi été effectués à l'intérieur du site au niveau des cheminées ou des parcs de stockage par exemple. De plus, des échantillons de matières susceptibles de se réenvoler ou d'émettre des poussières nous ont également été fournis par l'industriel.

Différentes unités du site, proposées par l'industriel, en tenant compte des risques d'émissions de poussières connus au niveau de certaines installations, ont pu ainsi être considérées pour cette étude de caractérisation :

- parc de stockage des matières premières : échantillons de minerais de fer et d'autres matières premières ;
- agglomération des minerais : poussières provenant des cheminées de cuisson,
- procédés à très haute température (matière en fusion) :
 - hauts-fourneaux : poussières de halle de coulée,
 - et aciérie : poussières de halle de versée et de captage secondaire ;
- station de traitement des co-produits : prélèvements de poussières lors des manipulations de matières (laitiers d'aciérie).

4.1 Caractérisation des rejets du parc de stockage des matières premières

4.1.1 Les minerais de fer

Le parc à minerais est situé le long de la mer et est approvisionné par bateau (cf. figure 1.9). Lors des déchargements, des poussières de minerais peuvent être mises en suspension dans l'air. De plus, les minerais sont stockés en tas dans un parc à ciel ouvert et lors de périodes sèches ou par vents forts, des poussières sont sujettes à un réenvol. Afin de limiter ce dernier phénomène, une solution aqueuse contenant des agents coalescents est pulvérisé sur le minerai au fur et à mesure de la constitution du tas.

Les minerais de fer proviennent de mines situées dans différentes régions du monde et selon leur provenance, leurs caractéristiques physico-chimiques diffèrent.

Des échantillons de minerais parmi les plus représentatifs du parc ont été fournis par la société Arcelor de Dunkerque.

Après un examen visuel, certains minerais sont apparus plus pulvérulents que d'autres, chaque minerai a donc été tamisé en trois fractions ($>150\ \mu\text{m}$, $<50\ \mu\text{m}$ et taille intermédiaire) et la fraction inférieure à $50\ \mu\text{m}$ a été quantifiée afin de déterminer les minerais les plus susceptibles de se réenvoler.

Dans un premier temps, les minerais ont tous été analysés par Diffraction des Rayons X, le minerai brut puis les fractions inférieure à $50\ \mu\text{m}$ des minerais les plus pulvérulents. La table 4.1 rassemble les informations sur la nature des phases cristallisées mises en évidence par DRX ainsi que sur l'aspect général des minerais. Dans la quatrième colonne du tableau, est indiquée la proportion représentée par la fraction inférieure à 50 microns, qui met en évidence les minerais les plus pulvérulents.

La figure 4.1 montre les diffractogrammes RX des échantillons de minerais. Le diffractogramme du minerai R.River (en rouge) est caractéristique de la phase goethite, $\alpha - \text{FeOOH}$ (fiche JCPDS n°81-0463). Les diffractogrammes des minerais représentés en bleu montrent l'hématite, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (fiche JCPDS n°33-0664) comme phase principale bien cristallisée. Cependant d'autres phases sont présentes sur ces diffractogrammes comme la goethite ou le quartz, mais elles sont minoritaires.

Nom	Aspect	Phases détectées	Fraction < 50 μ m (% massique)
R. River	granulats roux	$\alpha - FeOOH$ $\alpha - Fe_2O_3$ SiO_2 (Quartz)	-
Mount Wright	cristaux bruns pailletés	$\alpha - Fe_2O_3$ SiO_2 (Quartz)	-
SFAR	Marron pailleté Pulvérulent	$\alpha - FeOOH$ $\alpha - Fe_2O_3$ SiO_2 (Quartz) Clinochlore	11,5%
Carajas	Bordeaux	$\alpha - FeOOH$ $\alpha - Fe_2O_3$ Clinochlore	-
XF'	Bordeaux	$\alpha - Fe_2O_3$ SiO_2 (Quartz) Clinochlore	-
Feijao	Brun Pulvérulent	$\alpha - FeOOH$ $\alpha - Fe_2O_3$ SiO_2 (Quartz)	7%
GMAB	Noir Pulvérulent	Fe_3O_4 SiO_2 (Quartz)	13%
MBR	Brun Pulvérulent	$\alpha - FeOOH$ $\alpha - Fe_2O_3$	17%

TAB. 4.1 – Phases cristallisées détectées par DRX (totalité de l'échantillon) et fraction massique de grains de taille inférieure à 50 μ m présentes dans les échantillons de minerais

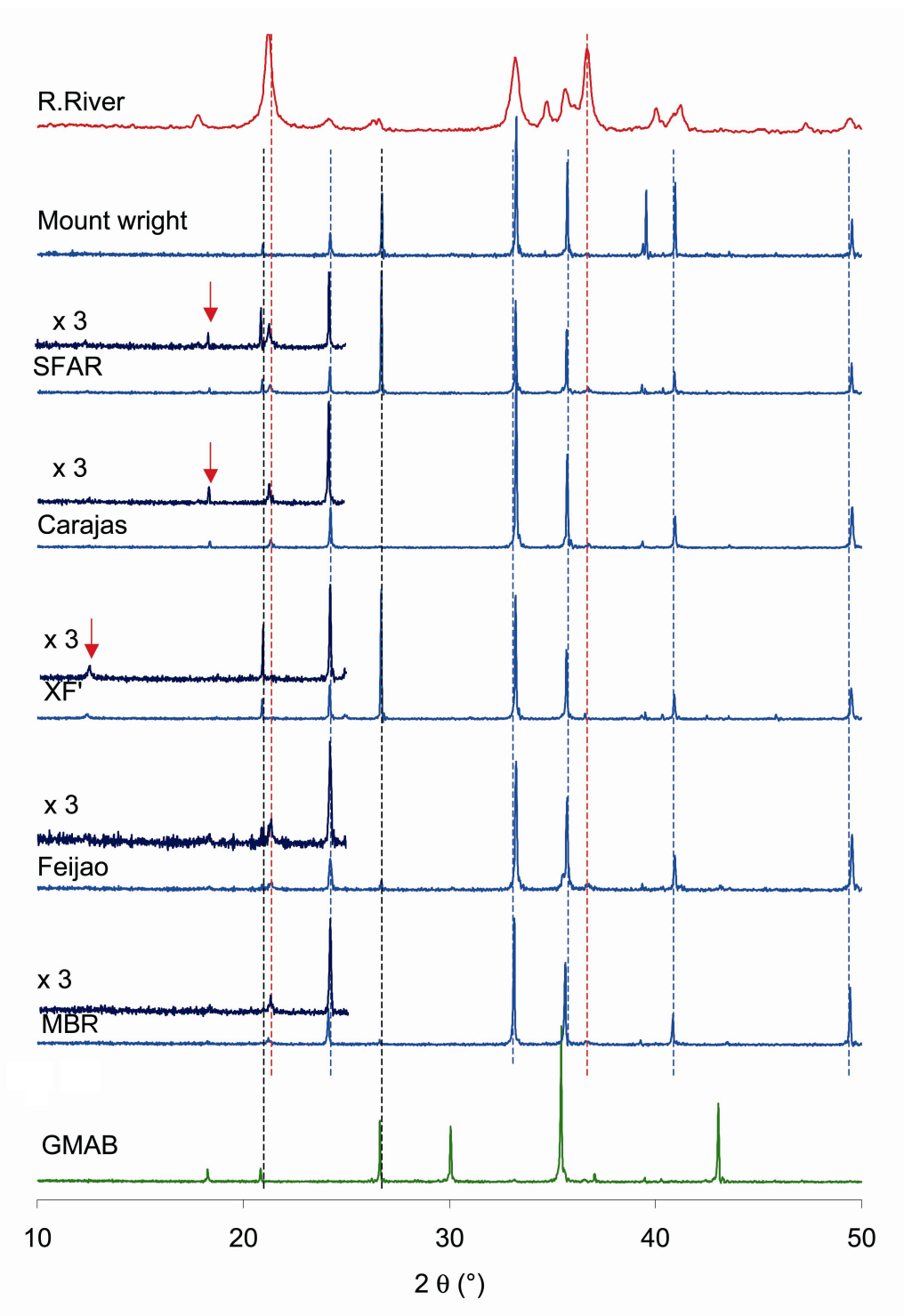


FIG. 4.1 – Diffractogrammes RX des échantillons de minerais de fer stockés sur le site sidérurgique. Le diffractogramme rouge est caractéristique de la phase goethite, le diffractogramme vert est caractéristique de la phase magnétite, les traits pointillés bleus indiquent la phase hématite, violets indiquent la phase quartz et les flèches rouges la phase clinoclase.

Les analyses DRX des minerais SFAR, Carajas et XF' montrent la présence du composé clinocllore, caractérisé par trois raies de diffraction situées à $2\Theta = 12^\circ$ ($d = 7,327 \text{ \AA}$), 19° ($d = 4,655 \text{ \AA}$) et 25° ($d = 3,550 \text{ \AA}$) (fiche JCPDS n° 24-0506). Il s'agit d'un minéral naturel de la famille des silicates, qui possède la formule chimique suivante : $(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$. Il n'est pas rare que ce composé soit retrouvé dans les minerais de fer [62].

Enfin, l'analyse DRX montre que le minerai GMAB est constitué de la magnétite, Fe_3O_4 (fiche JCPDS n° 19-0629), la

Une étude des minerais les plus sujets à ré-envol a ensuite été entreprise. Il s'agit des minerais suivants : SFAR, Feijao, GMAB et MBR. Ces minerais possèdent la proportion de particules de taille inférieure à 50 microns la plus élevée (comprise entre 7 et 17%).

Minerais de fer les plus pulvérulents

L'analyse par DRX de la fraction fine de ces minerais, c'est-à-dire des grains de taille inférieure à $50 \mu m$, met en évidence les mêmes phases cristallisées que celles détectées dans l'échantillon global (cf. table 4.1). Dans cette fraction fine des minerais SFAR, Feijao et MBR, l'hématite reste la phase majoritairement rencontrée. Les raies de diffraction relatives aux autres phases présentes (quartz, ...) sont d'intensité beaucoup plus faible par rapport à l'hématite.

La figure 4.2 montre que les particules de minerais sont relativement plates et possèdent des formes anguleuses, c'est-à-dire avec des arêtes bien visibles. Leur taille varie en général de quelques microns à une vingtaine de microns.

Ces particules sont majoritairement constituées de fer, mais d'autres éléments ont été détectés par la sonde d'analyse X, couplée au microscope électronique à balayage, notamment les éléments Si, Al ou encore Mg. Par ailleurs, dans le cadre de travaux menés dans la convention de recherche avec Arcelor [63], le recours à la spectrométrie d'émission atomique a permis de quantifier des métaux présents en plus faible teneur. Ainsi, dans ces solides, les teneurs varient de 50 à 2000 ppm pour Mn, 1 à 7 ppm pour Co, 28 à 50 ppm pour Cr, 2 à 20 ppm en Cu, 1 à 5 ppm pour Pb et enfin 10 à 50 ppm pour Zn.

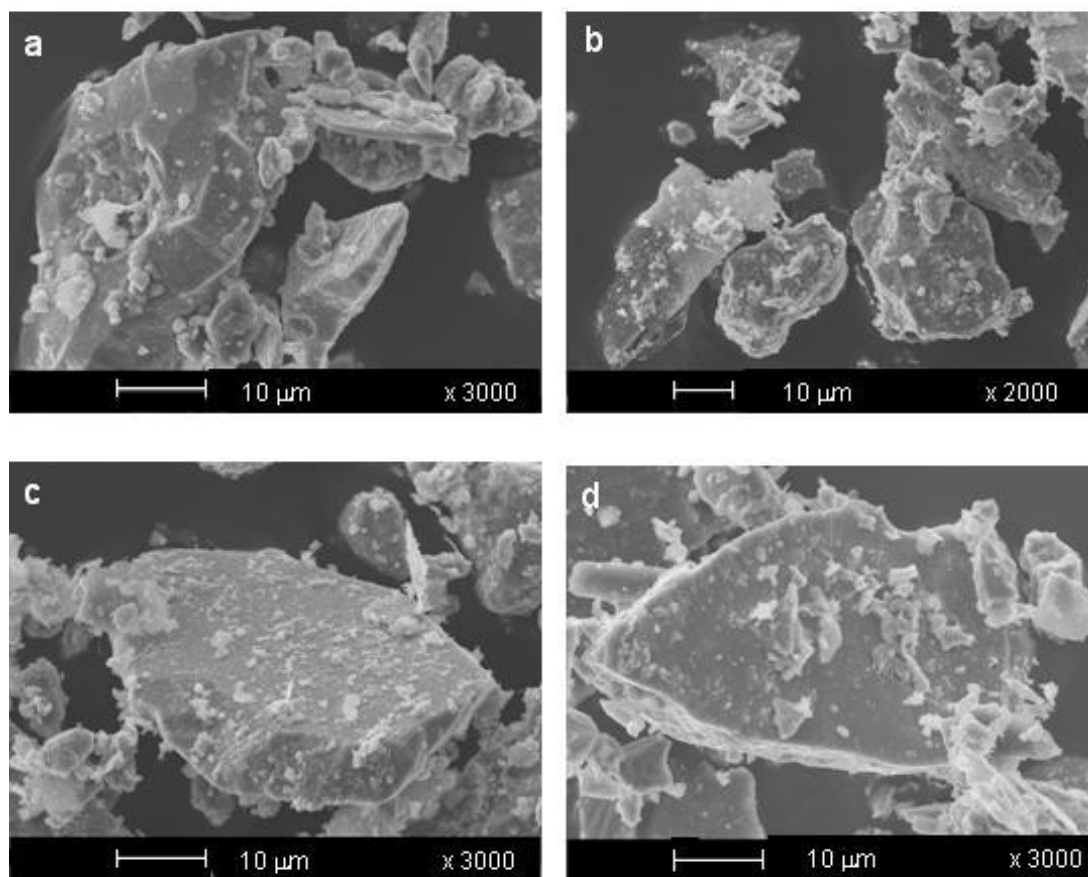


FIG. 4.2 – Clichés MEB des particules de minerais de fer les plus pulvérulents. Les clichés (a), (b) et (c) montrent des particules d'hématite, le cliché (d) représente des particules de magnétite.

4.1.2 Autres matières stockées sur le site : les agents de mélange

Des composés appelés « agents de mélange ou fondants » sont ajoutés au minerai, au charbon et au coke pour former « l'aggloméré » qui sera injecté dans le gueulard du haut fourneau. Ces agents de mélange sont utilisés afin d'éliminer la gangue¹ du minerai par formation du laitier (formation de silicates ou d'aluminosilicates de calcium) qui se sépare de la fonte par différence de densité. Plusieurs composés peuvent être utilisés comme fondants selon la nature chimique et les propriétés de la gangue. Des composés tels que des carbonates de calcium, de la chaux ou encore des silicates peuvent être utilisés comme fondants dans cette étape préalable à la fabrication de l'acier.

La chaux est également employée à l'aciérie dans le convertisseur², pour séparer l'acier des impuretés qui l'accompagnent. Les impuretés sont isolées sous forme de scories afin de les éliminer (laitiers d'aciérie).

Trois échantillons d'agents de mélange nous ont été fournis :

- un échantillon de carbonate de calcium désigné, « castine »
- un échantillon de chaux, nommé « chaux agglomération », qui sont utilisés pendant la phase d'agglomération du minerai ;
- un autre échantillon de chaux, nommé « chaux aciérie » est utilisé à l'aciérie dans les convertisseurs.

Résultats des analyses DRX, IR et ATD-ATG

La fraction inférieure à 50 microns de ces échantillons a été analysée par DRX, par spectroscopie IR et par analyse thermique (ATD-ATG). La figure 4.3 montre les résultats de DRX pour ces trois composés et la figure 4.4 présente les spectres IR obtenus pour ces mêmes échantillons.

Il est important de signaler que la technique DRX permet la mise en évidence des phases cristallisées majoritairement présentes dans les échantillons analysés. En revanche, des composés absents des analyses DRX peuvent être détectés dans certains cas, par d'autres techniques comme la spectroscopie IR ou encore l'ATD-ATG.

¹Ensemble des minéraux dépourvus d'intérêt dans le process sidérurgique dans un minerai (donc non récupérés) comme le quartz par exemple.

²Récipient à garnissage réfractaire où sont introduits le métal en fusion et la ferraille

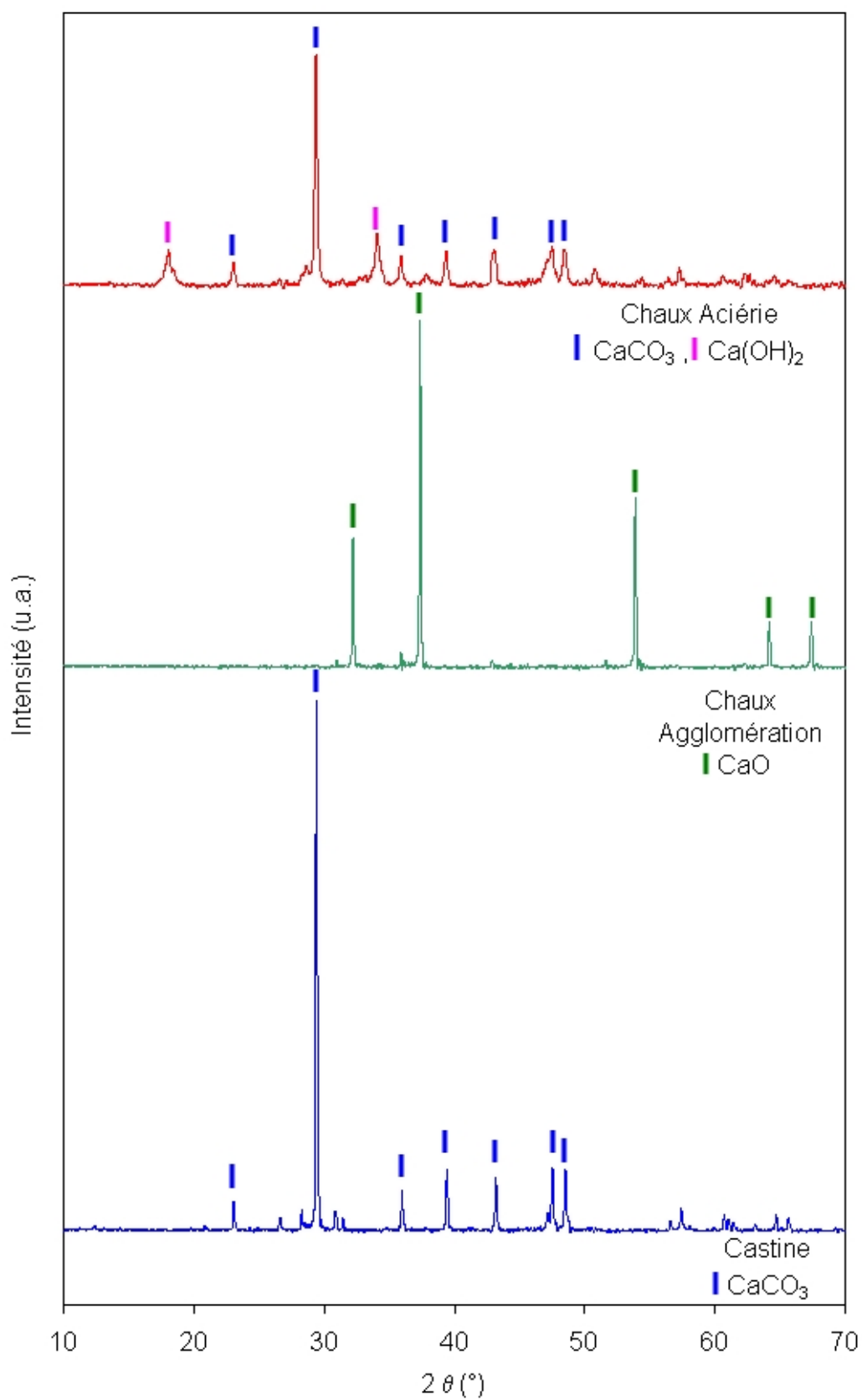


FIG. 4.3 – Diffractogrammes RX des agents de mélange : castine, chaux agglomération et chaux aciérie

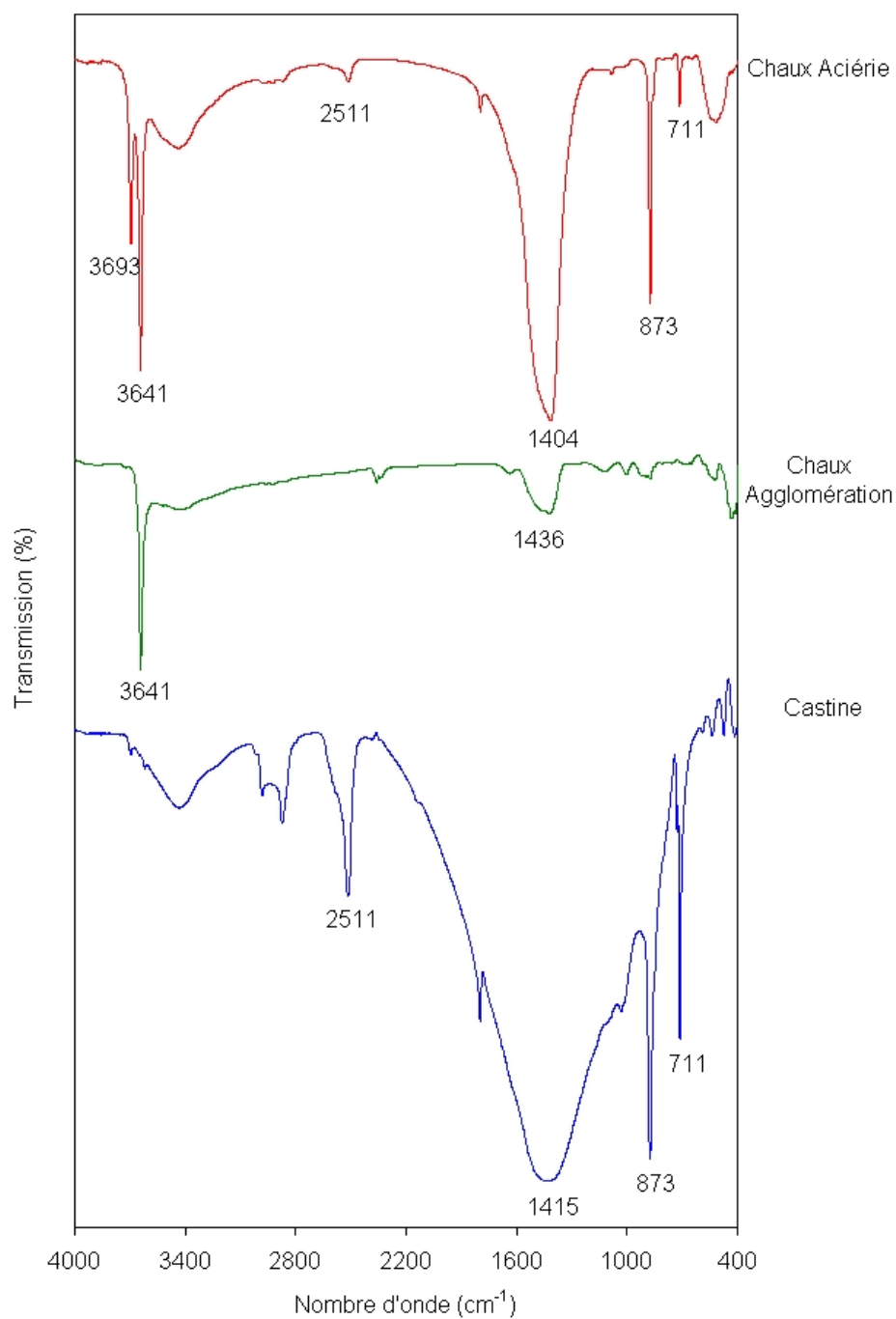


FIG. 4.4 – Spectres IR obtenus pour les trois agents de mélange.

D'après les résultats de DRX, l'échantillon « castine » est constitué de carbonate de calcium, CaCO_3 (phase Calcite - fiche JCPDS n°05-0586) comme phase principale. Le spectre IR de cet échantillon confirme la présence de CaCO_3 par les bandes situées à 1415, 873 et 711 cm^{-1} qui sont relatives aux vibrations des liaisons C-O dans CO_3^{2-} dans la structure CaCO_3 . La bande à 2511 cm^{-1} est également attribuable aux ions carbonates [64].

Le diffractogramme RX du composé « chaux agglomération » met en évidence la présence d'oxyde de calcium CaO (phase Lime - fiche JCPDS 37-1497). De plus, le spectre IR laisse apparaître deux bandes, la première peu intense et large située à 1436 cm^{-1} , pourrait être attribuée à des carbonates libres qui se seraient adsorbés sur l'échantillon tandis que la seconde située à 3641 cm^{-1} serait plutôt caractéristique des vibrations des liaisons O-H dans Ca(OH)_2 [64]. Ce pic indiquerait la facilité qu'a le composé CaO à capter de l'eau pour former Ca(OH)_2 [65].

Quant au composé « chaux aciérie », l'analyse DRX révèle la présence de carbonate de calcium, CaCO_3 (phase Calcite - fiche JCPDS n°05-0586) mais aussi d'hydroxyde de calcium, Ca(OH)_2 (phase Portlandite - fiche JCPDS 44-1481). De plus, la présence de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 (phase Brucite, fiche JCPDS n°44-1482) n'est pas exclue (raie principale située à 28°).

La composition de l'échantillon « chaux aciérie » est confirmée par l'analyse IR. En effet, les bandes relatives à la structure CaCO_3 sont visibles sur le spectre (1404, 873 et 711 cm^{-1}), en plus de la bande à 2511 cm^{-1} relative aux ions CO_3^{2-} . De plus, deux pics sont observés à 3691 et 3641 cm^{-1} qui pourraient être attribués aux vibrations des liaisons O-H dans les structures Mg(OH)_2 et Ca(OH)_2 respectivement [66, 64].

La figure 4.5 montre les résultats d'analyses thermiques des trois agents de mélange, obtenus sous air jusqu'à 1000°C.

Sur le profil ATD de l'échantillon « castine », un pic endothermique accompagné d'une perte de masse en ATG, est visible à 791°C. Ce phénomène est relatif à la décomposition des carbonates présents dans le solide [15, 65].

L'échantillon « chaux agglomération » semble stable thermiquement puisque les analyses thermiques ne montrent pas d'évolution significative de ce solide. Seul un phénomène de faible intensité a été détecté à 600°C. Il pourrait être relié à la présence d'ions carbonates libres détectés par spectroscopie IR (figure 4.4) et qui se décomposeraient à une

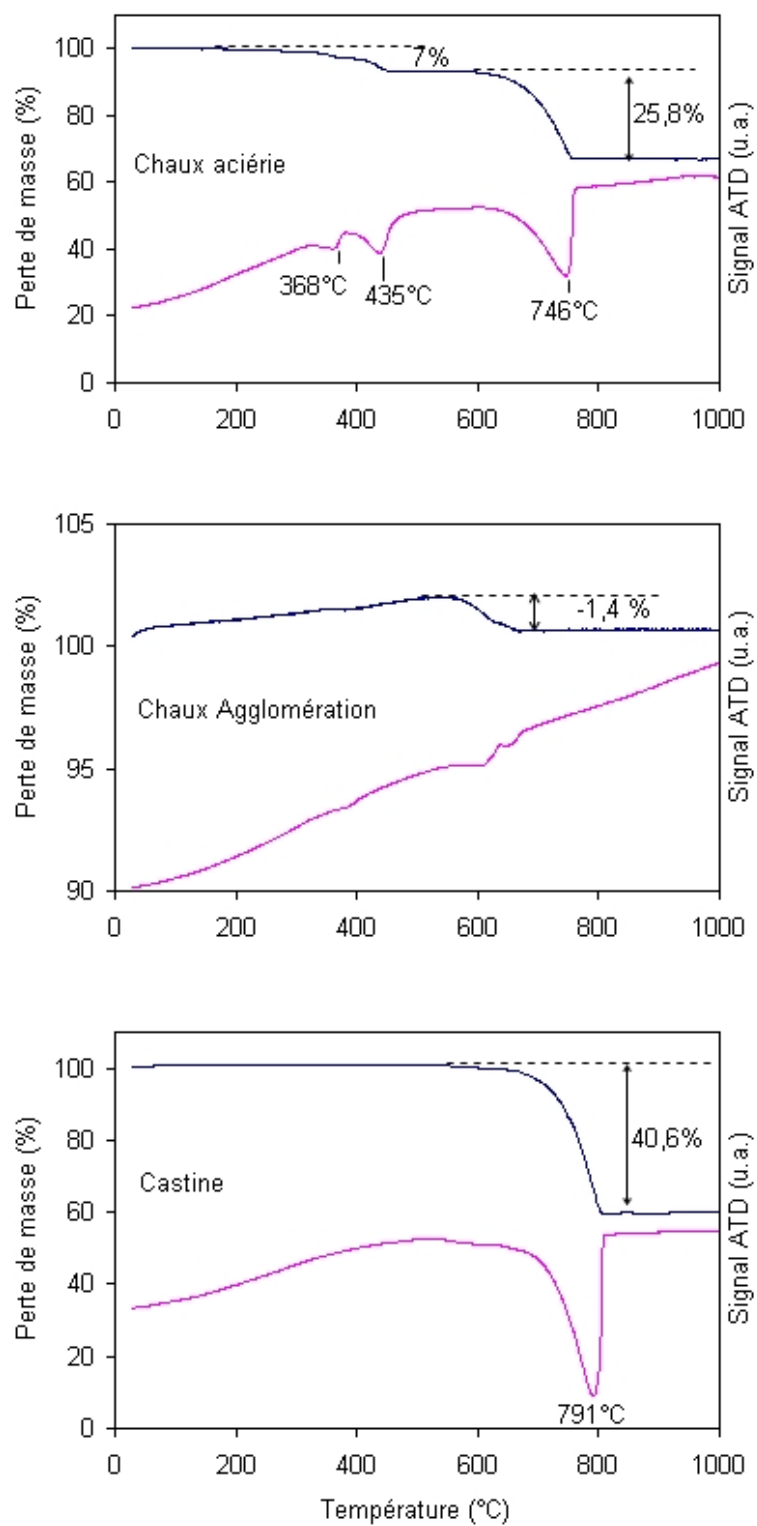


FIG. 4.5 – Courbes d'analyses thermiques des échantillons de chaux aciérie, de chaux agglomération et de castine.

température inférieure à celle de la décomposition de carbonates liés à la structure comme dans le cas du carbonate de calcium.

Les courbes ATD-ATG de l'échantillon « chaux aciérie » montrent plusieurs phénomènes. Les deux premiers phénomènes endothermiques situés à 368°C et à 435°C pourraient être attribués à un départ d'ions OH^- présents dans les composés $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De plus, d'après la littérature, l'hydroxyde de magnésium se décompose à plus basse température que l'hydroxyde de calcium [65]. Le phénomène observé à plus haute température (746°C) est attribué à la perte des groupements carbonates dans CaCO_3 .

Afin de confirmer l'attribution des phénomènes thermiques situés à 368°C et à 435°C sur la courbe ATD (cf. figure 4.5), l'échantillon « chaux aciérie » a été chauffé sous air (70 mL/min) jusqu'à 500°C et cette calcination a été suivie *in-situ* par spectroscopie IR en Réflexion Diffuse. La figure 4.6 montre les résultats obtenus.

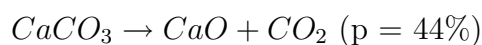
Rappelons d'après la bibliographie, que la bande à 3691 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons O-H dans $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et que la bande à 3641 cm^{-1} est caractéristique de ces mêmes liaisons mais dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [66, 64].

L'analyse IR *in-situ* montre bien une diminution progressive de la bande à 3691 cm^{-1} à partir de 300°C puis sa disparition après 400°C. De plus à partir de 430°C, la bande à 3641 cm^{-1} voit également son intensité diminuer, elle demeure néanmoins visible à l'issue d'un chauffage à 500°C dans ces conditions expérimentales.

Ceci confirme bien l'ordre de déshydroxylation des composés $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ observé en ATD-ATG.

L'exploitation des pertes de masse relevées sur les courbes ATG peut permettre la quantification des différents constituants dans chaque échantillon.

Ainsi pour l'échantillon « castine » qui est, d'après la DRX majoritairement constitué de CaCO_3 , la réaction suivante doit se produire :



Si cette réaction est totale, la perte de masse observée doit être de l'ordre de 44%. Or la perte de masse relevée dans notre cas est de 40,6% ce qui signifie que la proportion de CaCO_3 dans l'échantillon « castine » est proche de 92%.

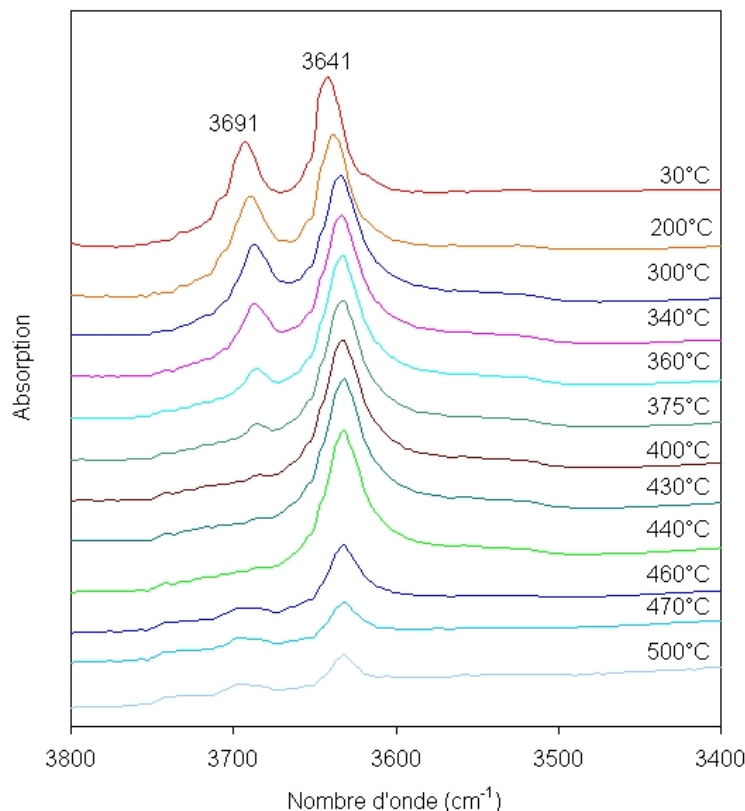
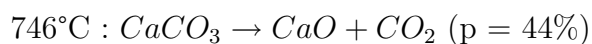
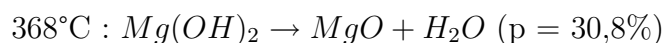


FIG. 4.6 – Spectres IR obtenus lors du traitement thermique sous air de l'échantillon « chaux aciérie »

Dans le cas de l'échantillon « chaux aciérie » dont les composants sont CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, trois réactions successives peuvent avoir lieu lors du chauffage sous air. En se basant sur la proportion des pics endothermiques relevés en ATD, il se produit à :



D'après les pertes de masse expérimentales, l'échantillon « chaux aciérie » peut être constitué de la façon suivante : 59,5% de CaCO_3 , 17,4% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 9,1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il reste alors 14% d'autres composés qui pourraient être de l'oxyde de calcium, CaO qui est stable thermiquement. Cependant ce composé n'est pas détecté par DRX.

Le tableau 4.2 synthétise la composition des échantillons obtenue par DRX et IR ainsi que les phénomènes thermiques mis en évidence par ATD-ATG.

Echantillon	DRX/IR composition	Analyses thermiques	
		phénomène thermique	perte de masse associée
Castine	CaCO ₃	791°C (endothermique)	40,6%
Chaux agglomération	CaO	600°C (endothermique)	1,4%
	ions CO ₃ ²⁻ libres		
Chaux aciérie	Mg(OH) ₂	368°C (endothermique)	2,82%
	Ca(OH) ₂	435°C (endothermique)	4,23%
	CaCO ₃	746°C (endothermique)	25,80%

TAB. 4.2 – Résultats DRX et ATD-ATG pour les échantillons castine et chaux

Analyse par RPE

Sur la figure 4.7 sont représentés, pour ces trois échantillons, les spectres RPE enregistrés à la température de l'azote liquide dans la gamme 3000-4000 Gauss.

Contrairement aux solides riches en fer étudiés jusqu'à présent, ces solides riches en calcium présentent des spectres constitués de raies fines.

Pour chaque échantillon, un signal constitué de six raies équidistantes est observé. Ces signaux de structure hyperfine sont caractérisés par une valeur de $g = 2,00$ et une constante de couplage hyperfin A variant de 87 G à 96 G. Le spectre de l'échantillon « castine » est également caractérisé par la présence de dix raies supplémentaires apparaissant entre les six raies, et centrées sur la même valeur de facteur g que sur le signal précédent.

D'après la littérature, de tels signaux ont déjà été observés dans des échantillons à base de calcium (CaCO₃, CaO ou Ca(OH)₂) [67, 68, 69]. Ils ont été attribués à la présence d'ions Mn²⁺ dilués dans la matrice solide. En effet, Mn possède un spin nucléaire $I = \frac{5}{2}$, six raies seront alors détectées par RPE soit, dans le cas des ions Mn²⁺, six raies. L'espace entre ces raies correspond à la constante de couplage hyperfin (A) et permet de retirer des informations sur l'environnement chimique dans lequel se trouvent les ions Mn²⁺.

Dans ces échantillons, le manganèse serait présent en faible teneur en tant qu'impureté. Dans ce type de matrice, une teneur en Mn²⁺ de l'ordre de 10 ppm est suffisante pour permettre la détection des ions Mn²⁺ par RPE [67].

Les différences obtenues au niveau des valeurs de A peuvent s'expliquer essentiellement par la distance entre l'ion Mn²⁺ et ses ligands ou encore, par le caractère des liaisons, qui peut être covalent ou davantage ionique. Dans ce sens, Van Wieringen [70] a étudié les

caractéristiques de l'ion Mn^{2+} en position de substitution dans des réseaux cristallisés. Il a montré que les valeurs de constante de couplage hyperfin A , étaient plus grandes dans le cas de liaisons ioniques que dans le cas de liaisons covalentes.

Selon Biasi et Grillo [68, 69], des ions Mn^{2+} isolés caractérisés par $A = 87$ G et $A = 91$ G occupent respectivement un site de substitution dans la structure CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Par ailleurs, une valeur de $A = 96$ G est caractéristique de l'ion Mn^{2+} dans la calcite CaCO_3 [67].

En reprenant les données d'analyse DRX et ATG-ATD, l'échantillon « chaux aciérie » est composé essentiellement d'un mélange de phases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 et l'étude RPE indique que les ions Mn^{2+} y seraient insérés dans la phase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et non dans celle CaCO_3 .

Pour le composé « chaux agglomération », il y a une bonne concordance entre les données de DRX et celles de RPE, avec la présence de l'ion Mn^{2+} inséré dans CaO . C'est également le cas de l'échantillon de castine, dans lequel l'ion Mn^{2+} est inséré dans la structure de CaCO_3 . Par ailleurs, la détection des dix raies supplémentaires dans l'échantillon de castine correspond également à un signal d'ions Mn^{2+} , provenant de transitions interdites ($\Delta m_I = \pm 1$) [67].

Il faut signaler l'observation d'un signal à champ central ($g = 2,002$) pour les trois échantillons mais est nettement plus visible sur le spectre du solide « chaux agglomération ». Il peut être attribué à des défauts de structure ou à des radicaux dans la matière carbonatée.

En définitive, dans le cas d'espèces isolées, en l'occurrence les ions Mn^{2+} , il apparaît nettement que des signaux bien résolus peuvent être obtenus et les paramètres g et notamment A peuvent être utilisés comme empreinte digitale d'une structure d'un composé riche en calcium dans laquelle l'ion Mn^{2+} a le rôle d'une sonde.

4.2 Caractérisation des rejets des cheminées de cuisson des chaînes d'agglomération

Dans ce secteur, la matière première est prétraitée avant d'être envoyée dans les hauts-fourneaux. Les minerais de fer sont mélangés à d'autres matières et traités thermiquement

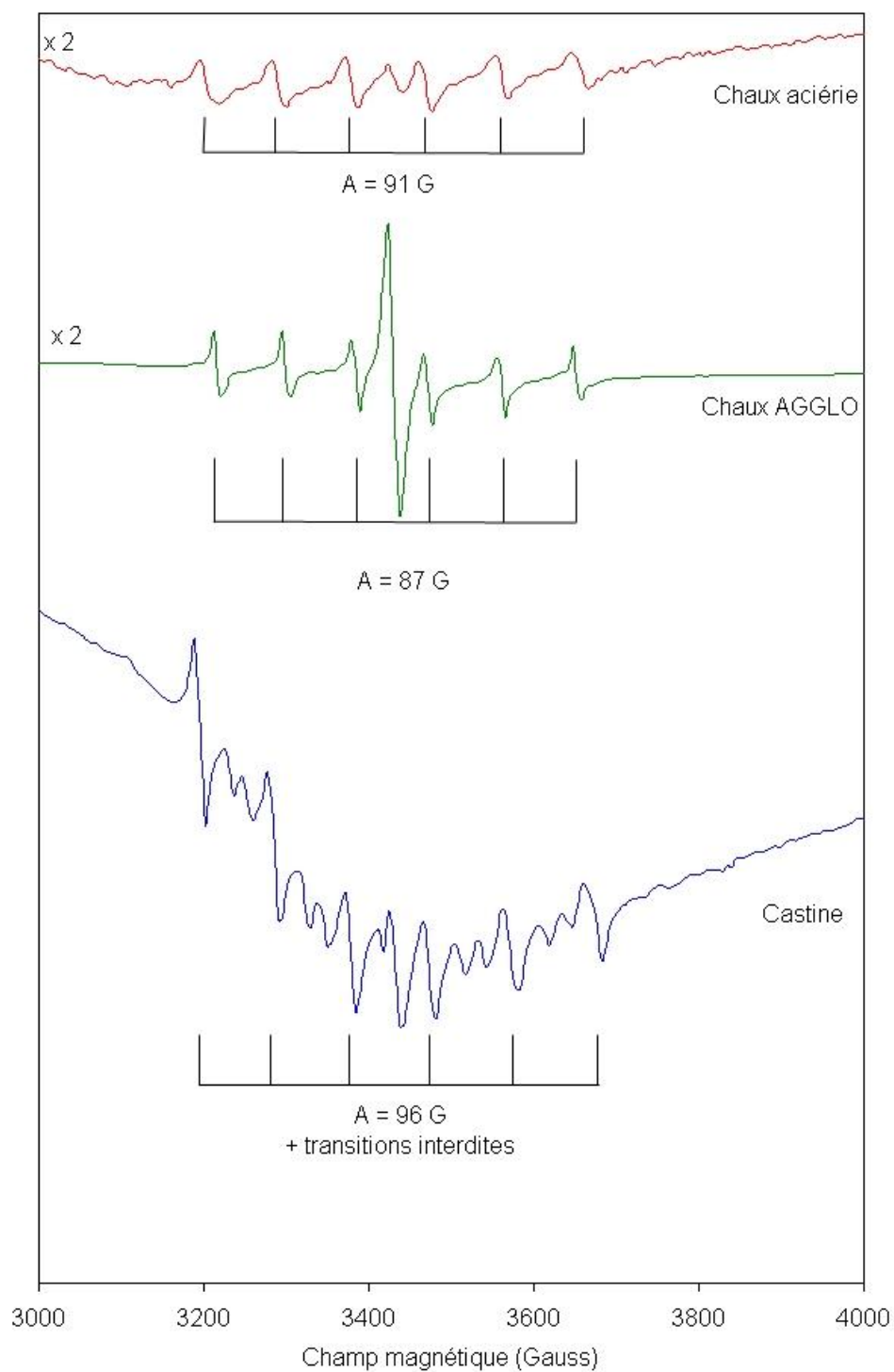


FIG. 4.7 – Spectres RPE enregistrés à la température de l'azote liquide, relatifs aux ions Mn^{2+} dans les échantillons de chaux et de castine

(1250°C maximum), le but étant de former un matériau compact sous forme de galets entre lesquels pourront circuler les gaz de réduction dans le haut-fourneau. Ce matériau est appelé « aggloméré » et il est principalement obtenu à partir du mélange de minerais, de fondants, de matières issues du recyclage interne, riches en fer ...

Sur le site de Arcelor Dunkerque, les rejets particulaires des cheminées de cuisson ont été caractérisés par plusieurs prélèvements effectués entre 2002 et 2005.

Dans ce paragraphe, seuls les résultats des prélèvements effectués en 2005 sont présentés. Ces résultats illustrent bien la tendance observée pour tous les prélèvements.

Analyses MEB-EDX

La figure 4.8 représente les résultats d'analyse individuelle des particules pour les échantillons prélevés au niveau des chaînes d'agglomération.

Dans l'échantillon « AgC2 », environ 90% des particules sont constituées de fer, dont 77% sont des particules riches en fer.

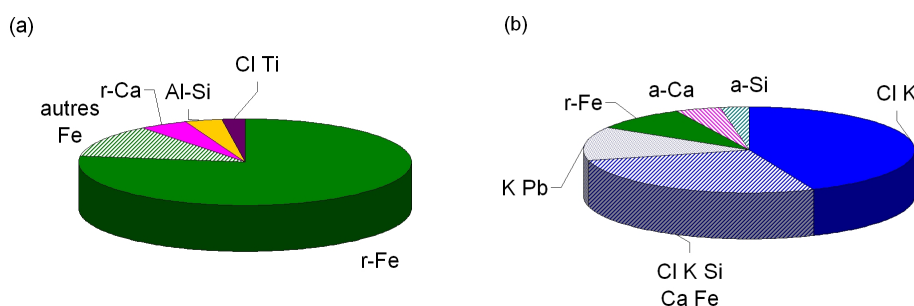


FIG. 4.8 – Résultats d'analyse individuelle des particules pour les échantillons (a) « AgC2 » et (b) « AgC3 »

L'échantillon « AgC3 » ne possède pas le même profil. En effet, seules 9% des particules de cet échantillon sont riches en fer. Par contre, une très forte proportion (84%) de particules constituées de K et Cl est rencontrée dans cet échantillon (représenté en motifs bleus sur la figure 4.8). Dans ces particules, K et Cl sont souvent associés à d'autres éléments et en particulier Si, Ca, Fe ...

Des éléments tels que Ti, Pb et Al détectés par MEB-EDX (4.8) ont également été quantifiés par spectrométrie d'émission atomique. Pour l'échantillon « AgC3 », les teneurs

suivantes ont été obtenues : Ti : 1050 ppm, Pb : 10700 ppm, Al : 20500 ppm. De même pour l'échantillon « AgC2 », Ti : 600 ppm, Pb : 5800 ppm, Al : 15300 ppm. En remarque, la teneur en plomb s'avère être supérieure dans ce type de particules par rapport à celle rencontrée dans les minerais.

Comme dans le cas de Pb, les éléments K et Cl sont présents en faible quantité dans la matière première utilisée au secteur agglomération. Cependant, ces éléments se volatilisent facilement lors du chauffage effectué pendant la cuisson puis se recondensent rapidement dès que la température dans le conduit de cheminée chute. Ainsi, bien que K et Cl soient en faible quantité dans les matières premières, ils sont concentrés dans les poussières émises par la cheminée de cuisson « AgC3 ».

Les clichés MEB présentés sur la figure 4.9 montrent que les particules riches en fer observées dans l'échantillon « AgC2 » ne possèdent pas de forme spécifique (images a et b). En effet, ces particules ont partiellement perdu l'aspect anguleux qui a été mis en évidence pour les particules de minerais de fer (voir figure 4.2).

Les particules riches en calcium (image c) possèdent quant à elles, un aspect « moutonneux ».

Les particules de KCl mises en évidence dans l'échantillon « AgC3 » sont systématiquement de forme rectangulaire voire cubique (images d, e et f-1). Lorsque K et Cl sont associés à d'autres éléments, les particules perdent leur forme rectangulaire (images f-2 et f-3). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le flux gazeux, les particules de KCl se forment par condensation entre les éléments K et Cl ou sur des particules primaires associant des éléments tels que Ca, Fe, Si ... Dans ce derniers cas, la morphologie de la particule primaire serait conservée.

Analyse DRX

La figure 4.10 montre les diffractogrammes RX des poussières prélevées aux cheminées de cuisson des chaînes d'agglomération.

Le diffractogramme RX de l'échantillon « AgC2 » montre comme phases principales, les composés suivants : le chlorure d'ammonium, NH_4Cl (fiche JCPDS 07-0007), l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fiche JCPDS 33-0664) et le carbonate de calcium, CaCO_3 (fiche JCPDS 05-0586).

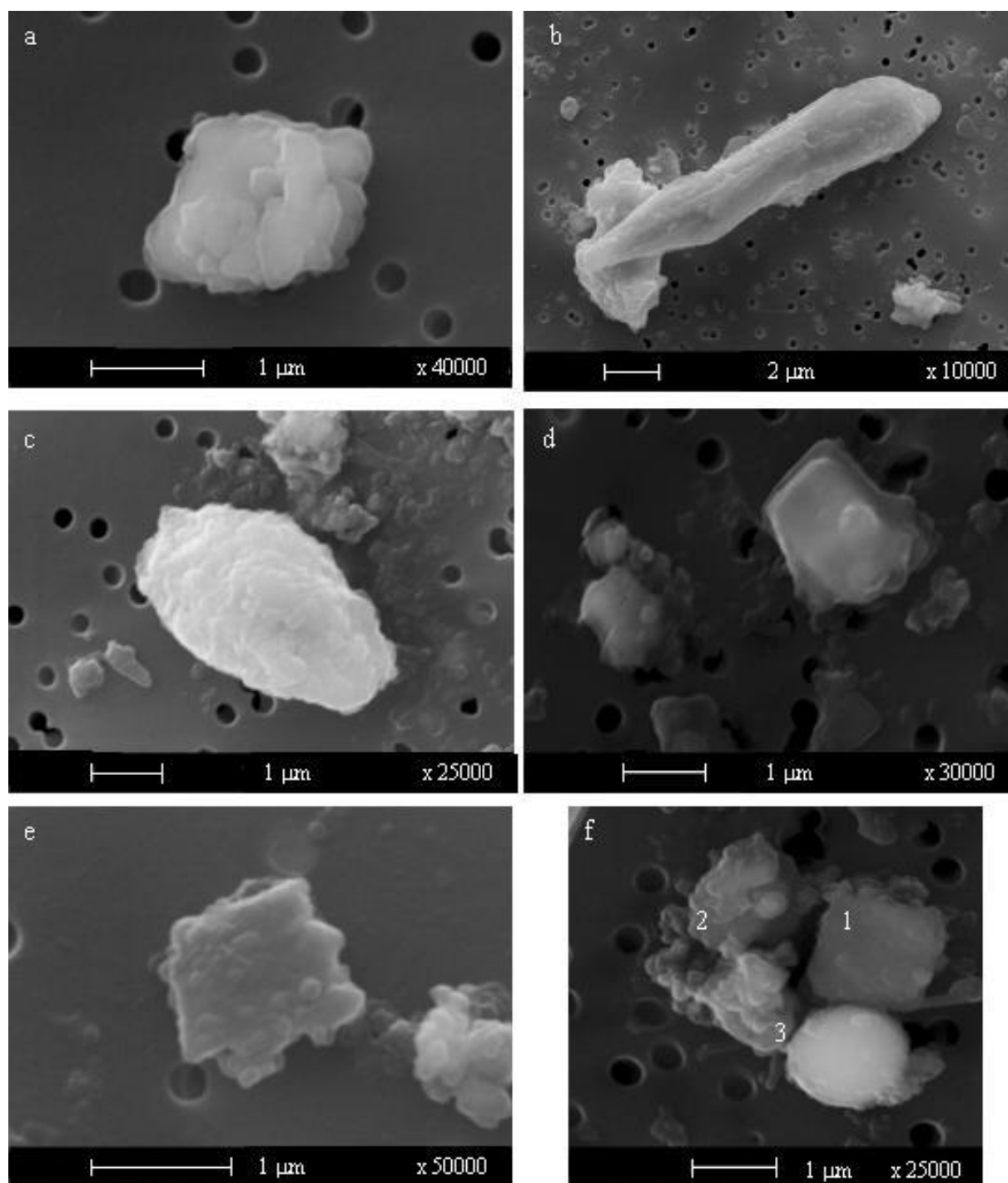


FIG. 4.9 – Clichés MEB des poussières de cheminées de cuisson : (a) et (b) particules riches en Fe (AgC2) ; (c) particule riche en Ca (AgC2) ; (d), (e) et (f-1) particules riches en K et Cl (AgC3) ; (f : 2 et 3) particules de K et Cl associées à Fe, Ca, Si (AgC3).

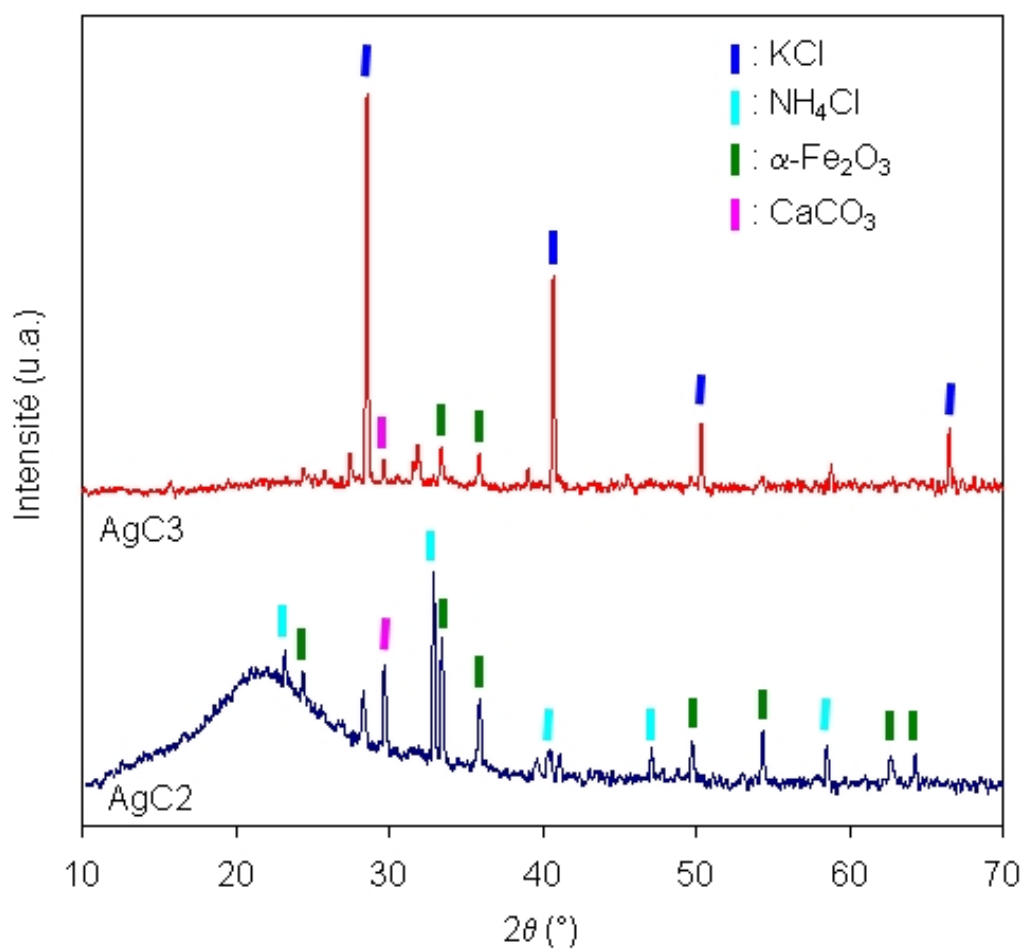


FIG. 4.10 – Diffractogrammes RX des échantillons de poussières des cheminées des chaînes d'agglomération

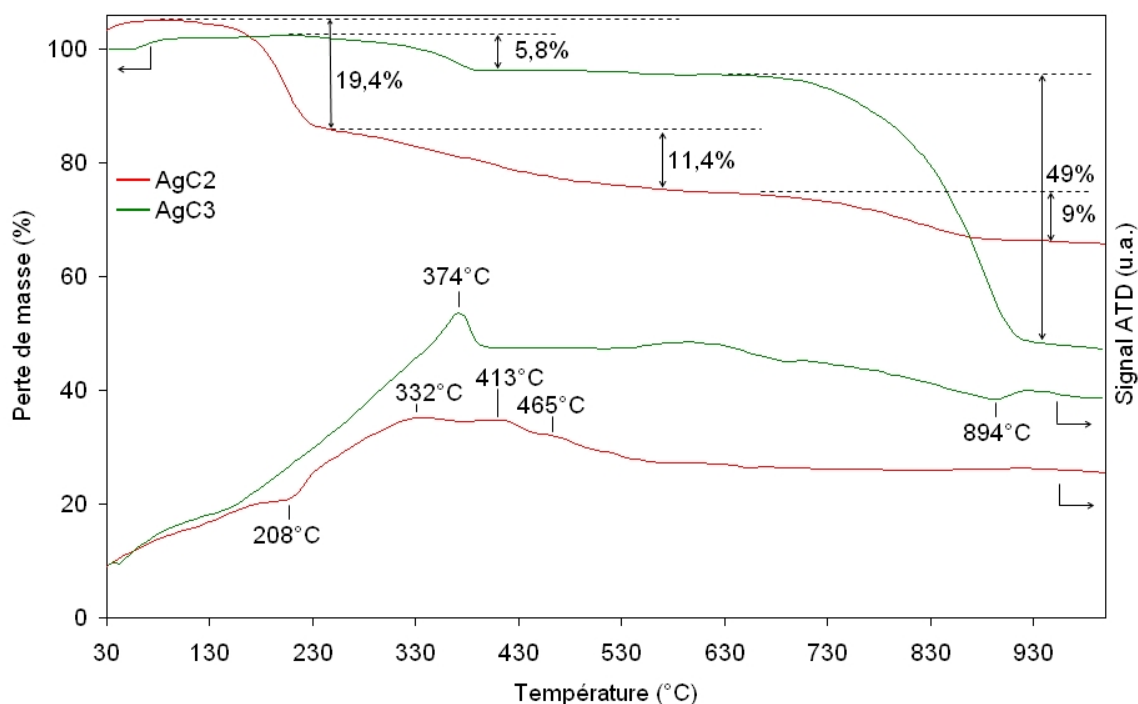


FIG. 4.11 – Courbes ATD-ATG des échantillons de cheminées de cuisson

Pour l'échantillon « AgC3 », la phase principale est le chlorure de potassium, KCl (fiche JCPDS 41-1476). L'hématite et le carbonate de calcium sont également présents mais en très faible proportion par rapport à KCl.

Ces résultats de DRX sont en bon accord avec les résultats d'analyse individuelle des particules (figure 4.8).

Analyses thermiques

La figure 4.11 montre les résultats d'analyse thermique des échantillons de cheminées de cuisson des chaînes d'agglomération, obtenus lors de leur traitement thermique sous air.

La courbe ATD de l'échantillon « AgC2 » montre plusieurs phénomènes thermiques de faible intensité, accompagnés de pertes de masse. Le premier phénomène situé à 208°C est accompagné d'une perte de masse abrupte de 19,4%, il peut être attribué à la décomposition du chlorure d'ammonium [71], composé qui a été détecté par DRX dans cet échantillon.

Un massif de pics exothermiques de faible intensité est ensuite détecté (maxima à

332, 413 et 465°C), accompagné d'une perte de masse (11,4%) entre 250 à 670°C. Ce phénomène pourrait être attribué à la décomposition de composés organiques associés à une fraction carbonée minoritaire [72].

Une dernière perte de masse de 9% est observée entre 670 et 950°C et pourrait être attribuée à la décomposition d'ions carbonates. En effet, l'analyse par DRX a montré la présence de carbonate de calcium dans cet échantillon.

Les résultats d'analyses thermiques pour l'échantillon « AgC3 » montre un pic exothermique à 374°C, accompagné d'une perte de masse de 5,8% qui peut être attribué, comme pour l'échantillon « AgC2 », à l'oxydation de composés organiques [72].

Un second phénomène est visible à 894°C, accompagné d'une perte de masse d'environ 50%. Ce phénomène indique la décomposition du chlorure de potassium. En effet, la DRX a mis en évidence le KCl comme phase principale dans cet échantillon, ce qui explique cette valeur de perte de masse élevée [71]. Ce phénomène de décomposition de KCl masque très probablement celui de CaCO_3 qui rappelons le a été détecté dans cet échantillon par DRX.

	MEB-EDX		DRX	Analyses thermiques (décompositions)
	Analyse individuelle	Morphologie		
AgC2	77% de particules r-Fe	r-Fe sans forme spécifique	NH_4Cl $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ CaCO_3	208°C : NH_4Cl 250-670°C : composés organiques 670-950°C : carbonates
AgC3	9% r-Fe 84% de particules contenant K et Cl	KCl de forme cubique	KCl ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (CaCO_3)	374°C : composés organiques 874°C : KCl

TAB. 4.3 – Tableau récapitulatif

4.3 Caractérisation des rejets des secteurs hauts-fourneaux et aciérie

Dans ce paragraphe, les rejets des hauts-fourneaux et ceux de l'aciérie seront traités ensemble car ces étapes du procédé sidérurgique, préalables à l'obtention de l'acier, font

appel à des traitements à très haute température (autour de 2000°C).

Le minerai de fer est tout d'abord réduit dans un haut-fourneau. Il s'agit d'un four vertical (évasé vers le bas et concentré vers le haut) dans lequel la matière solide est enfournée par le haut. Les gaz de réduction sont introduits par le dessous du four et les réactions physico-chimiques s'opèrent à contre-courant et à différents niveaux du four. La température sera la plus haute dans le bas du four où seront séparés la fonte³ et les laitiers⁴ de hauts-fourneaux. En effet, ces deux matériaux n'ont pas la même densité, ils se trouvent donc en deux couches séparées dans le bas du haut-fourneau. Chacun d'eux est récupéré par une coulée à deux niveaux différents.

A cette étape, des poussières sont émises lorsque la fonte liquide, qui est à très haute température est coulée dans un creuset. A cet instant, une puissante aspiration permet de récupérer la quasi-totalité des poussières, celles-ci seront nommées « poussières de halle de coulée ».

La fonte est ensuite transportée à l'aciérie où elle subit un affinage pour former l'acier. En effet, la fonte contient trop de carbone (environ 4% de C et 96% de Fe) alors que l'acier dit « bas carbone » et l'acier dit « très bas carbone » comportent moins de 1% de C. Le fer pur ne possède que peu d'applications industrielles en raison de sa sensibilité à la corrosion et de ses propriétés mécaniques insuffisantes. En revanche, les aciers sont très utilisés en association avec d'autres éléments métalliques comme Mn, Co, Ni, ...

A l'aciérie, la fonte liquide est introduite dans un convertisseur (récipient à garnissage réfractaire). L'oxygène est injecté afin d'abaisser la teneur en carbone. Une partie du carbone dissous dans le métal en fusion est oxydé en monoxyde de carbone, cette étape produit également de la chaleur (décarburation). En parallèle, de la chaux est également injectée dans le bain de métal en fusion afin d'extraire les impuretés indésirables par l'obtention d'un laitier. Enfin des éléments d'alliage (autres métaux) sont ajoutés et l'acier liquide est versé dans une poche de coulée préchauffée.

Plusieurs types d'échantillons de poussières ont été collectés périodiquement lors du process fonte (cf. figure 4.12). Il s'agit :

- des poussières provenant des halles de coulée d'un haut-fourneau,
- des poussières provenant de la halle de versée d'aciérie,

³Alliage de fer - carbone obtenu par fusion à 2000°C, précurseur de la fabrication de l'acier.

⁴Les laitiers de hauts-fourneaux sont constitués des minéraux de la gangue et de chaux, ...

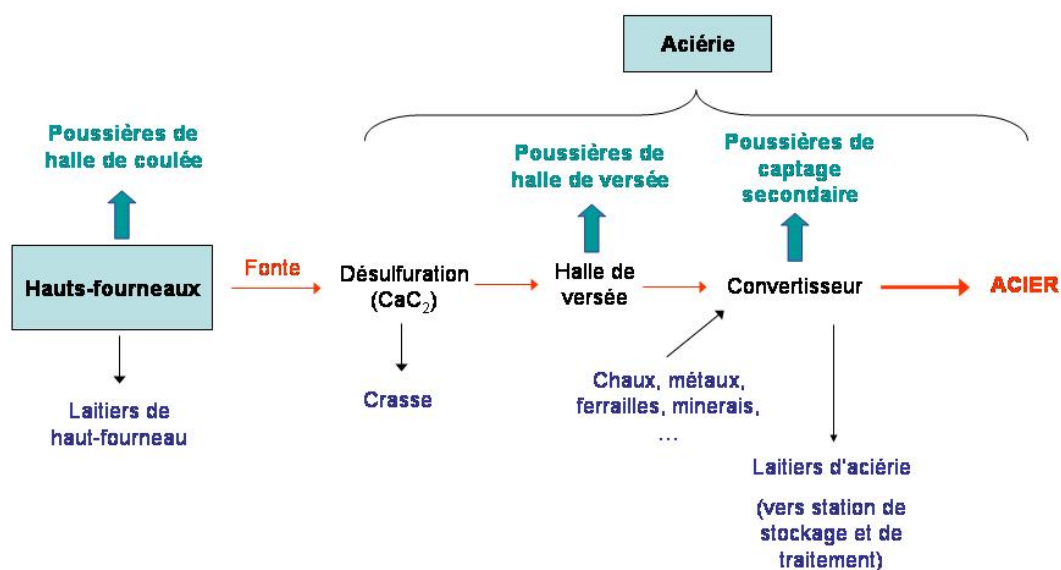


FIG. 4.12 – Schéma représentant le process fonte

- des poussières récupérées au captage secondaire, à l'aciérie également.

Ces échantillons ont ensuite été tamisés au laboratoire, afin de recueillir la fraction de grains de diamètre inférieur à 50 microns. Ceci a été effectué dans le but de ne s'intéresser qu'à la fraction granulométrique qui serait susceptible d'être transportée dans l'atmosphère.

4.3.1 Poussières émises au niveau de la halle de coulée de haut-fourneau

Selon les résultats d'analyse individuelle, 99% des particules de halle de coulée sont des particules riches en fer. Les clichés MEB de la figure 4.13 montrent ces particules. Elles possèdent toutes une forme sphérique et sont souvent agglomérées entre elles. Le diamètre de la majorité d'entre elles est inférieur à cinq microns.

L'analyse par Diffraction de Rayons X des échantillons de poussières de halle de coulée (figure 4.14) montre la présence des phases hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et magnétite, Fe_3O_4 . De plus, une faible proportion de quartz ou de graphite est visible.

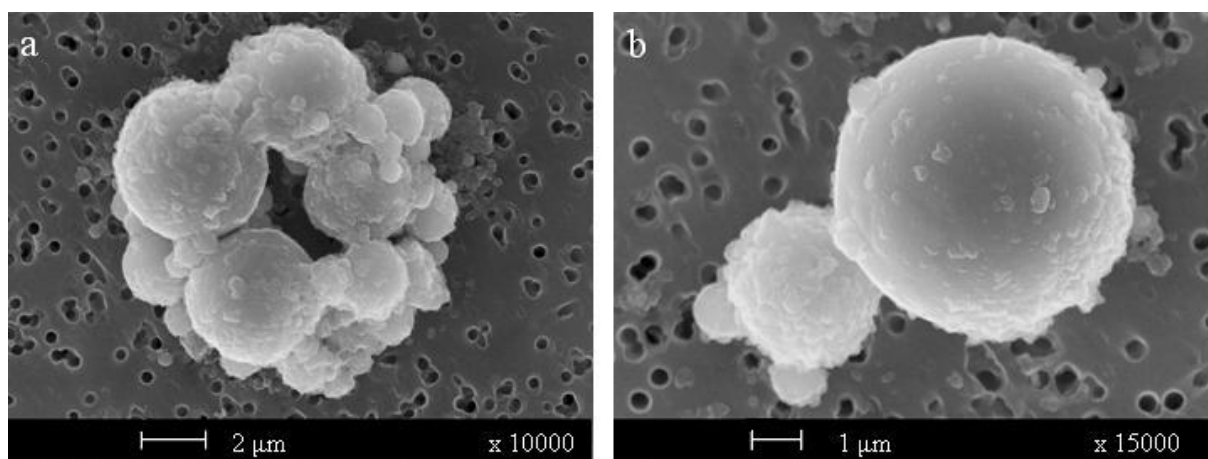


FIG. 4.13 – Images MEB des poussières de halle de coulée de haut-fourneau

Ces résultats sont bien confirmés par l'analyse de ces échantillons en spectroscopie IR (figure 4.15). En effet, deux bandes sont bien visibles sur le spectre. L'une située à 572 cm^{-1} et l'autre, moins intense située à 478 cm^{-1} . Ces deux bandes sont relatives aux vibrations des liaisons Fe-O dans les oxydes de fer hématite et magnétite et ont déjà été décrites dans l'étude des composés de référence (cf. chapitre 3, paragraphe 3.4).

De ces analyses, il est possible de déduire que les poussières de halle de coulée de haut-fourneau sont sphériques et sont majoritairement constituées d'oxyde de fer, hématite et magnétite.

Ce type de particules a déjà été observé par plusieurs auteurs [11, 12, 23]. En effet, Machemer [23] a étudié les poussières de hauts-fourneaux sur un site sidérurgique. Il a observé des particules riches en fer de forme sphérique, dont le diamètre est souvent inférieur à dix microns. En accord avec ses résultats de DRX, l'auteur a attribué ces sphères à des particules composées à la fois d'hématite et de magnétite.

De plus, une autre équipe a observé ces particules sphériques d'oxydes de fer dans l'environnement proche d'un site sidérurgique. En effet, selon Moreno et al. [11], de telles particules proviendraient de la condensation du fer avant d'être relargué dans l'atmosphère et ayant subi un traitement à haute température comme dans le cas du procédé fonte par exemple. Ces auteurs ont identifié ces particules riches en fer comme des sphères parfaites de diamètre de l'ordre de quelques microns et qui peuvent être parfois agglomérées entre elles.

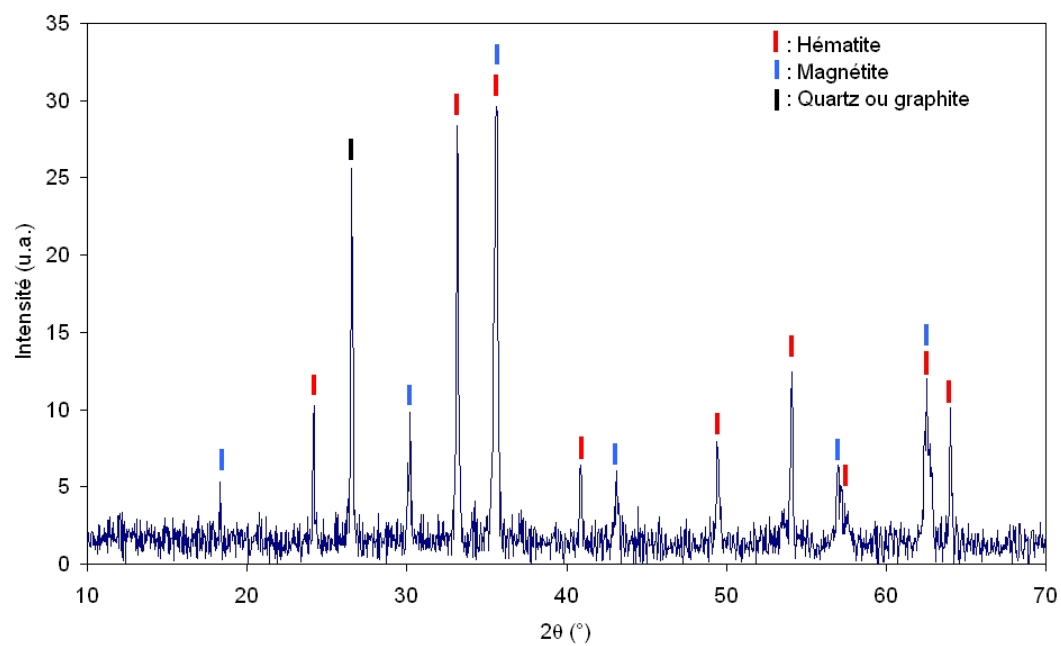


FIG. 4.14 – Diffractogramme RX de l'échantillon de halle de coulée de haut-fourneau

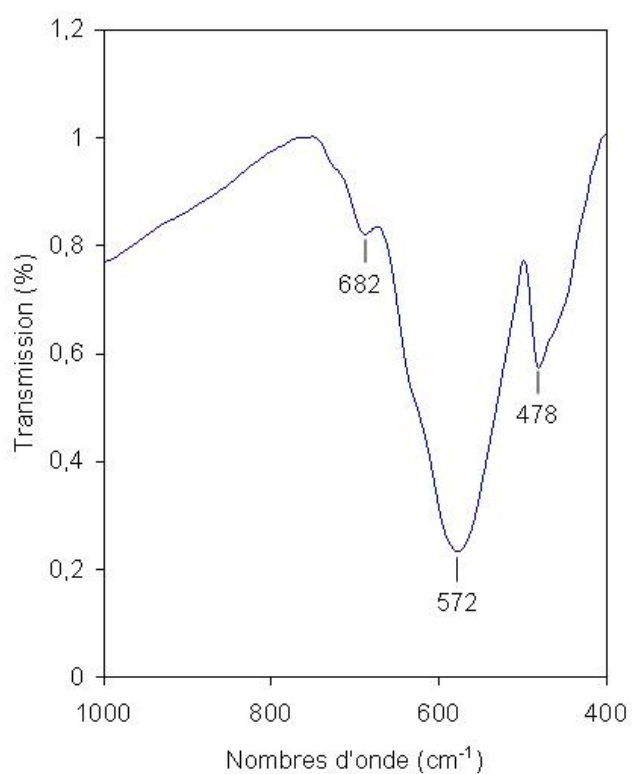


FIG. 4.15 – Spectre IR de l'échantillon de halle de coulée de haut-fourneau

Voyons maintenant les caractéristiques des poussières d'aciérie, où la matière se trouve toujours à une température très élevée et y subit d'autres traitements.

4.3.2 Poussières émises par le secteur aciérie

Les résultats d'analyse individuelle (figure 4.16) montre que les particules de halle de versée et de captage secondaire ont la même composition. Seules les proportions des différentes classes varient.

Ces deux échantillons possèdent de très fortes teneurs en fer, en effet, dans toutes les classes de particules l'élément fer est présent. Entre 84 et 90% des particules sont riches en fer, les autres possèdent l'élément Fe soit associé à d'autres éléments tels que Ca, Si ou encore Mn (classes « autres fer »), soit associé au zinc.

Cette dernière classe (Fe-Zn) semble être une spécificité des émissions de l'aciérie. La présence de zinc à cette étape de la fabrication de l'acier peut être due à l'ajout de ferrailles lors de la phase d'affinage de la composition de l'acier.

En effet, une augmentation de la teneur en métaux a été constatée dans les particules issues de la halle de coulées et celles issues du captage secondaire. En exemples, la teneur en Mn passe de près de 500 ppm à 5000 ppm, celle en Zn de 500 ppm à 1500 ppm et enfin, celle de Pb de 20 ppm à 1500 ppm.

Plusieurs auteurs [12, 33, 32] ont déjà observé la présence de zinc dans les particules atmosphériques lorsqu'elles ont été collectées à proximité d'une aciérie. Sammut et al. [12] ont étudié la spéciation du zinc dans les émissions atmosphériques d'une aciérie grâce à plusieurs techniques (ICP-AES, MEB-EDX, XAFS). Selon ces auteurs, le zinc contenu dans de telles particules peut être de deux types : soit associé à un oxyde de Fe avec une substitution des atomes de fer par des atomes de zinc ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{2O}_4$), soit sous forme d'un mélange de magnétite et d'une phase Zn-Ca.

La figure 4.17 montre les clichés MEB des particules contenues dans les échantillons de halle de coulée (images a et b) et de captage secondaire (images c et d).

L'échantillon « halle de versée » est constitué de particules sphériques possédant un diamètre compris entre 1 et 3 μm . La microanalyse indique que ces particules sont des oxydes de fer. Sur le cliché b, des sphères de diamètre de 2 à 3 μm sont visibles, des microsphérules ($< 1\mu\text{m}$) semblent agglomérées sur leur surface.

Au captage secondaire, les particules correspondent à de petits agglomérats de forme

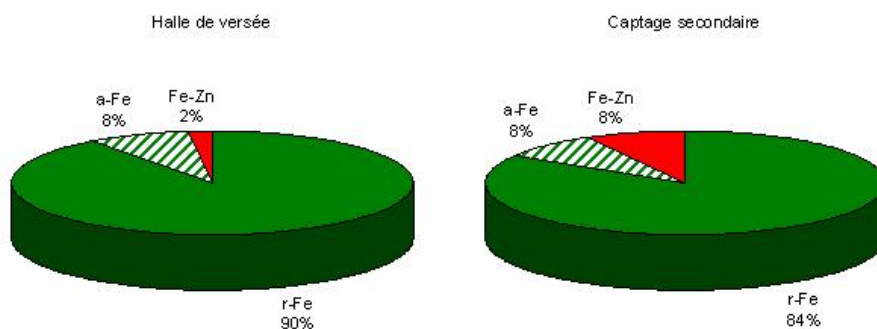


FIG. 4.16 – Résultats d'analyse individuelle sur les échantillons d'aciérie

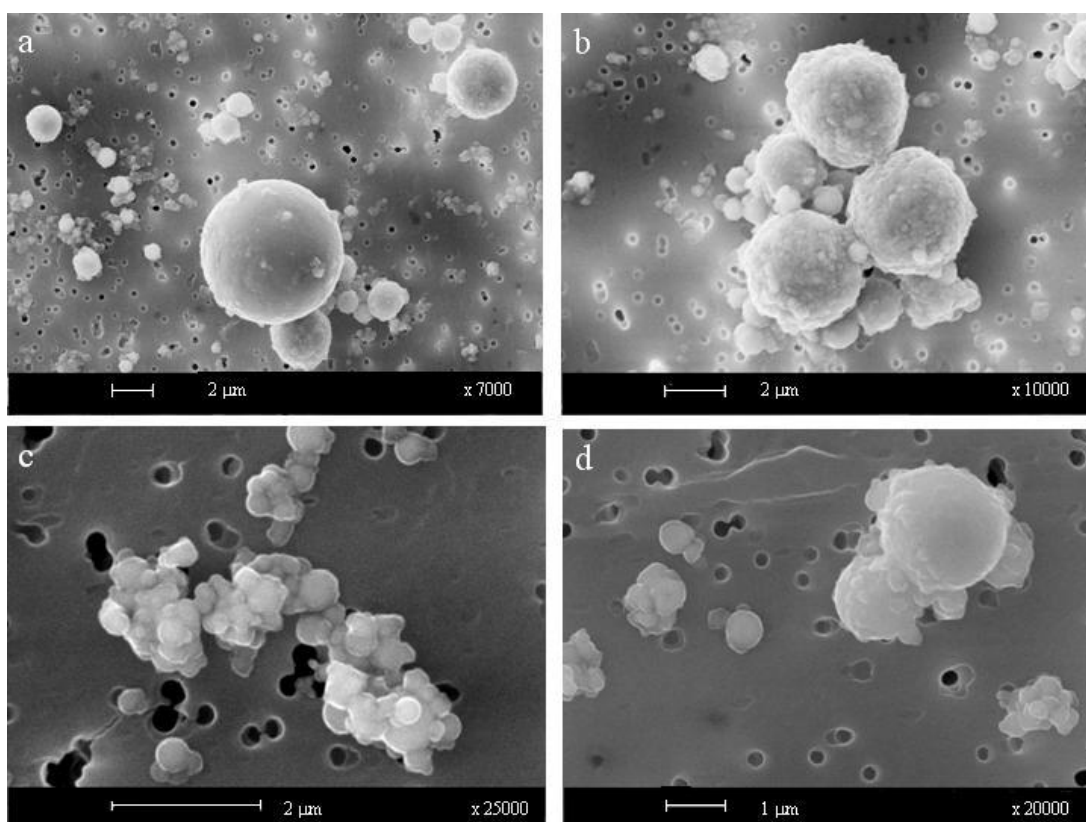


FIG. 4.17 – Clichés MEB des échantillons de poussières d'aciérie : particules riches en fer observées : (a),(b) à la halle de versée ; (c),(d) au captage secondaire

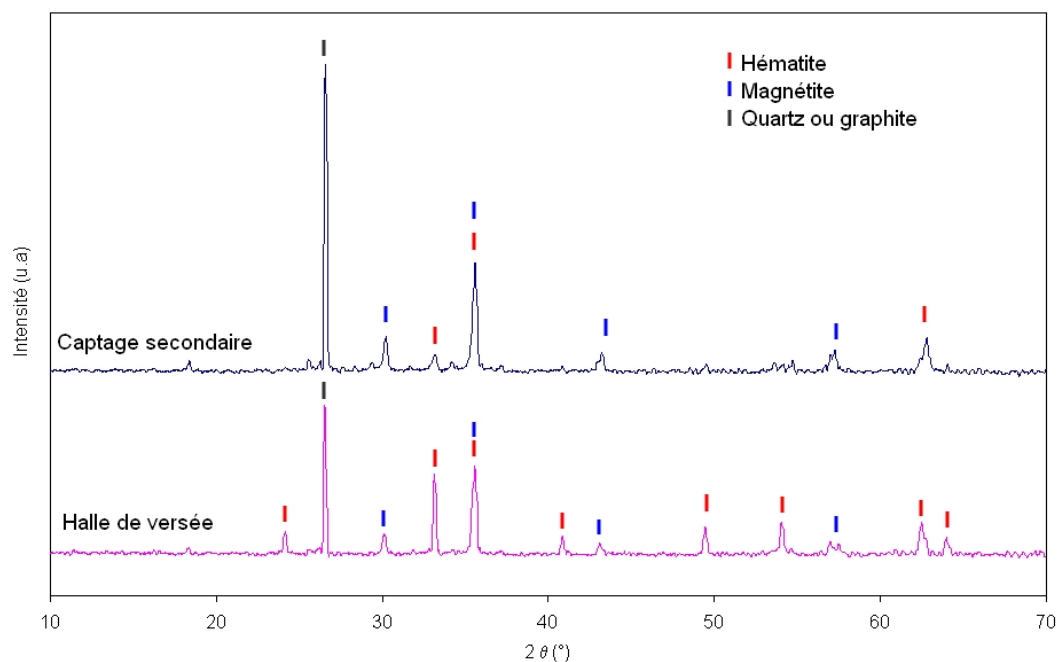


FIG. 4.18 – Diffractogrammes RX des échantillons de poussières d'aciérie

irrégulière et de diamètre inférieur au micron (image c). D'autres particules sont sphériques (image d) et similaires à celles observées à la halle de coulée, cependant elles possèdent un diamètre plus petit ($< 2 \mu\text{m}$).

Les analyses DRX représentées sur la figure 4.18 montrent la présence de l'hématite et de la magnétite dans les échantillons « halle de versée » et « captage secondaire ». Cependant, il existe des différences de proportions entre ces deux phases dans les deux types d'échantillons. En effet, selon les intensités relatives des raies DRX, le rapport hématite/magnétite est en règle générale, plus important dans l'échantillon « halle de versée » que dans l'échantillon de « captage secondaire » (1,4 contre 0,2), ceci est également confirmé par l'étude d'autres échantillons issus de chacune de ces sources.

De plus, la raie de diffraction située à $2\theta = 26^\circ$ ($d = 3,434 \text{ \AA}$) peut être relative à la phase quartz ou à la phase graphite. La présence de quartz ne peut être exclue, cependant les analyses thermiques présentées dans la suite du paragraphe, tendent à confirmer la présence de graphite.

La figure 4.19 présente les spectres IR obtenus pour les échantillons d'aciérie. Le spectre de l'échantillon « halle de versée » montre deux pics situés à 476 et 572 cm^{-1} . Ils sont

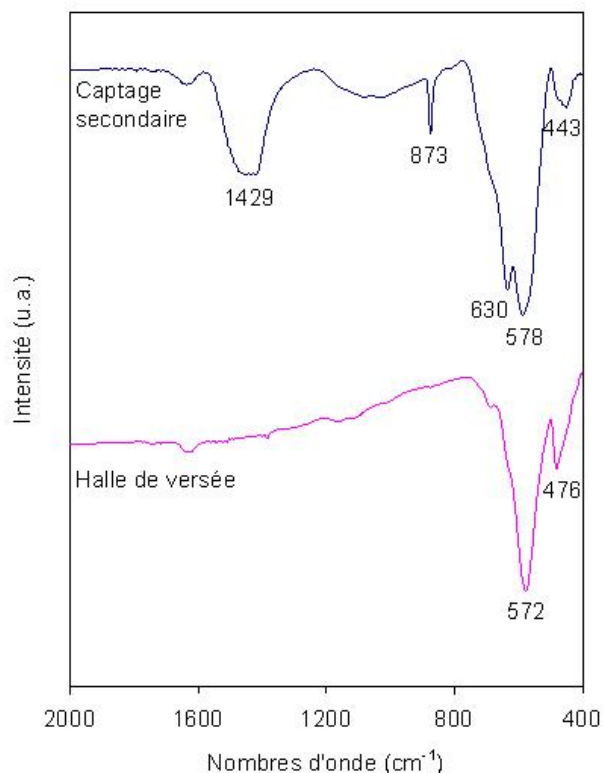


FIG. 4.19 – Spectres infrarouges des échantillons de poussières d'aciérie

caractéristiques des vibrations des liaisons Fe-O dans l'hématite et la magnétite [40].

Le spectre de l'échantillon « captage secondaire » montre également ces deux pics caractéristiques de la présence d'hématite et de magnétite (443 et 578 cm^{-1}). D'autres pics sont présents à 1429, 873 et 630 cm^{-1} , ils peuvent être relatifs à la présence d'ions carbonates associés à des ions métalliques.

La position d'une des bandes représentant les vibrations des liaisons Fe-O dans l'hématite (443 à 476 cm^{-1}), peut varier en fonction de la forme ou encore de la taille des particules d'hématite [40].

Sur la figure 4.20 sont représentées les courbes d'analyses thermiques des échantillons de poussières d'aciérie, obtenues lors de leur traitement thermique sous air.

La courbe thermogravimétrique de l'échantillon « halle de versée » montre une prise de masse progressive entre 200°C et 740°C. Ce phénomène peut être attribué à l'oxydation de la magnétite, Fe_3O_4 détectée par DRX et spectroscopie IR. Cependant, selon les résultats de caractérisation des composés de référence (cf. paragraphe 3.2), cette même

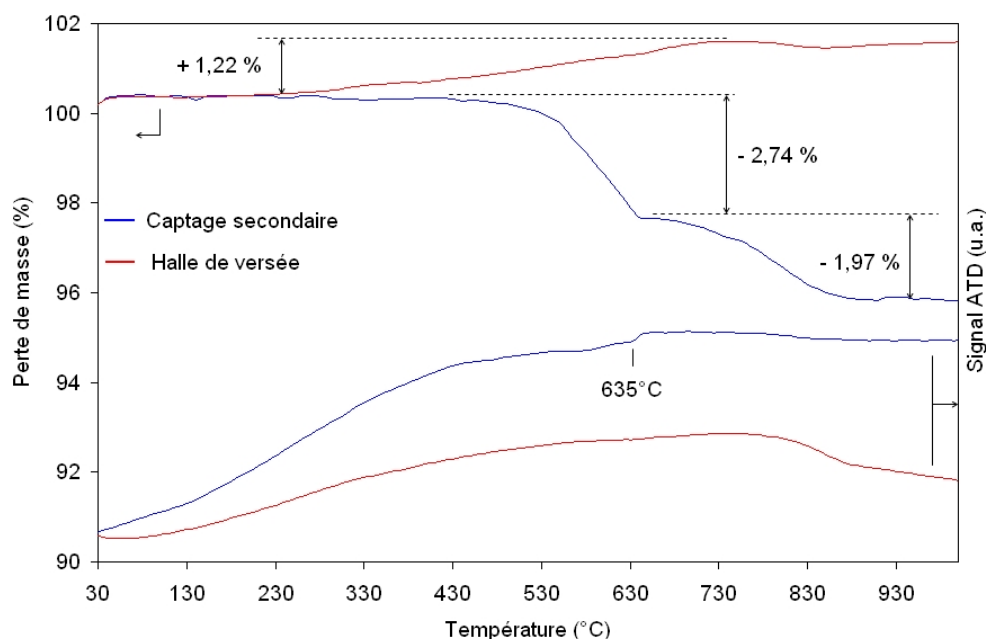


FIG. 4.20 – Courbes d’analyses thermiques des échantillons d’aciérie obtenues lors du traitement thermique sous air.

transformation se produit dans une gamme de température plus basse et plus courte, entre 130°C et 450°C. Les particules de « halle de versée » sont donc plus résistantes vis-à-vis de l’oxydation, ce qui peut être dû aux conditions thermodynamiques particulières rencontrées lors de leur formation (condensation). Pour expliquer l’oxydation plus difficile de ces particules sphériques, il est proposé que leur surface soit protégée en partie vis-à-vis de l’oxydation : leur surface serait oxydée, leur cœur serait davantage réduit. Autrement dit et d’après les observations DRX et IR, le cœur de ces particules serait constitué de magnétite, tandis que la surface serait plutôt de l’hématite.

Pour l’échantillon « captage secondaire », la courbe ATG montre deux pertes de masse successives. La première (2,74%) est située entre 400 et 650°C, elle peut être attribuée à la décomposition d’espèces carbonates. A cette température, il ne peut pas s’agir de carbonate de calcium qui se décompose à température plus élevée ($T > 700^{\circ}\text{C}$, cf. paragraphe 4.1.2). Selon la littérature, ce phénomène centré sur 525°C pourrait être attribué à la décomposition du carbonate de fer, FeCO_3 [73]. D’ailleurs, ce composé pourrait être responsable des pics situés à 1429, 873 et 630 cm^{-1} observés par spectroscopie IR.

La seconde perte de masse (1,97%), visible sur la courbe ATG et centrée sur 800°C est

relative à l'oxydation du carbone sous forme graphite. Ce phénomène permet de préciser que la raie observée à $2\theta = 26^\circ$ ($d = 3,434 \text{ \AA}$) sur le diffractogramme DRX de ce même échantillon, est relative à la présence de graphite plutôt qu'à la présence de quartz. Une prise de masse relative à l'oxydation de Fe_3O_4 pourrait être attendue pour cet échantillon. Toutefois, ce phénomène n'a pas été observé car il s'oppose aux pertes de masse décrites précédemment : décarbonatation et oxydation du graphite.

En récapitulatif, des spécificités ont été mises en évidence en ce qui concerne les émissions particulières du secteur haut-fourneau/aciérie. En effet, ces deux sources ont comme caractéristique la forme sphérique des particules riches en fer qui correspondraient très probablement à des particules de magnétite superficiellement oxydées en hématite.

Cependant, la présence de zinc dans les poussières permet de différencier les émissions de l'aciérie, de celles des hauts-fourneaux.

	MEB-EDX		DRX	Analyses thermiques
	Analyse individuelle	Morphologie		
Halle de coulées Haut-fourneau	99% de particules r-Fe	forme sphérique $< 5\mu\text{m}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4 (graphite)	
Halle de versée Aciérie	r-Fe = 90%, présence de Fe-Zn	r-Fe de forme sphérique 1 à 3 μm	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4 graphite	décomposition de Fe_3O_4 entre 200 et 740°C
Captage secondaire Aciérie	r-Fe = 84%, présence de Fe-Zn (8%)	r-Fe sous forme de petits agglomérats $< 1 \mu\text{m}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4 graphite	décomposition des CO_3^{2-} à 525°C, oxydation de C à 800°C

TAB. 4.4 – Tableau récapitulatif

4.4 Caractéristiques des poussières émises par la zone de stockage et le traitement des co-produits

Sur le site sidérurgique, les co-produits susceptibles de générer des émissions dans l'air sont principalement les laitiers d'aciérie. Les émissions de poussières provenant de ces matériaux peuvent avoir deux origines à la station de stockage des co-produits, soit le réenvol de poussières lors de la mise en tas ou de la manipulation par des engins, soit au stand de nettoyage des poches-tonneaux⁵.

Les poussières étudiées dans ce chapitre, ont été prélevées à proximité de la station de traitement des co-produits lors de la manipulation de ces matières.

La figure 4.21 présente les résultats d'analyse individuelle pour les particules provenant de la station de traitement des co-produits.

L'élément Ca est présent dans quasiment toutes les classes de particules sauf une, les particules riches en fer (18,4%). En effet, 81,6% des particules contiennent l'élément calcium associé au fer ou encore à l'aluminium, le silicium ou encore le soufre et 30% sont des particules riches en calcium.

La figure 4.22 montre la morphologie de ces poussières. Ici, il est visible que la forme des particules n'a pas de spécificité particulière en fonction de leur composition. En effet, toutes ces particules possèdent des formes plus ou moins anguleuses (d, e, g, h) et semblent souvent être recouvertes par des particules de plus petite taille, agglomérées entre elles (a, c, e).

Il faut préciser que les particules riches en fer ne présentent pas la forme sphérique observée pour le secteur haut-fourneau/aciérie. Ceci s'expliquerait en considérant que le fer piégé dans le laitier refroidit lentement (solidification), contrairement au secteur haut-fourneau/aciérie où le fer est émis en phase gazeuse à haute température puis condensé dans cette même phase à une température plus basse.

L'analyse par MEB de la morphologie de cet échantillon a également révélé la présence de particules de graphite qui ne sont pas prises en compte lors de l'analyse individuelle

⁵Récipient dans le lequel est transporté l'acier liquide vers les unités de traitement

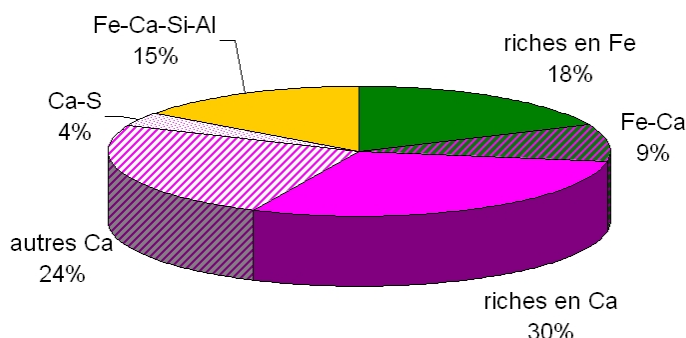


FIG. 4.21 – Résultats de l'analyse individuelle des poussières provenant de la station de traitement des co-produits

des particules, la sonde d'analyse EDX ne considérant pas les éléments légers, tels que le carbone.

Ces particules de graphite sont représentées sur la figure 4.23. Le cliché (b) montre que le graphite est recouvert de particules contenant les éléments Fe, Ca et Si. L'observation de ces particules de graphite est en bon accord avec les travaux de Machemer [23].

Sur la figure 4.24 est représenté le diffractogramme RX de l'échantillon de poussières provenant des co-produits. Les phases principales détectées sont le carbonate de calcium, CaCO_3 et le carbone sous forme graphite.

La présence des oxydes de fer hématite et magnétite peut également être proposée, cependant les raies relatives à ces phases sont d'intensité très faible en comparaison à CaCO_3 ou au graphite.

Ces résultats sont en accord avec les données d'analyse individuelle des particules présentées sur la figure 4.21. En effet, la classe de particules riches en Ca pourrait correspondre au carbonate de calcium et la classe « r-Fe » à des oxydes de fer.

Les analyses thermiques des poussières provenant de la station de traitement des co-produits (figure 4.25) montrent plusieurs phénomènes. Plusieurs pertes de masse successives sont observées dans la gamme 350°C à 760°C . Ces pertes de masse pourraient être dues à la décomposition de carbonates présents dans certains composés. A basse tem-

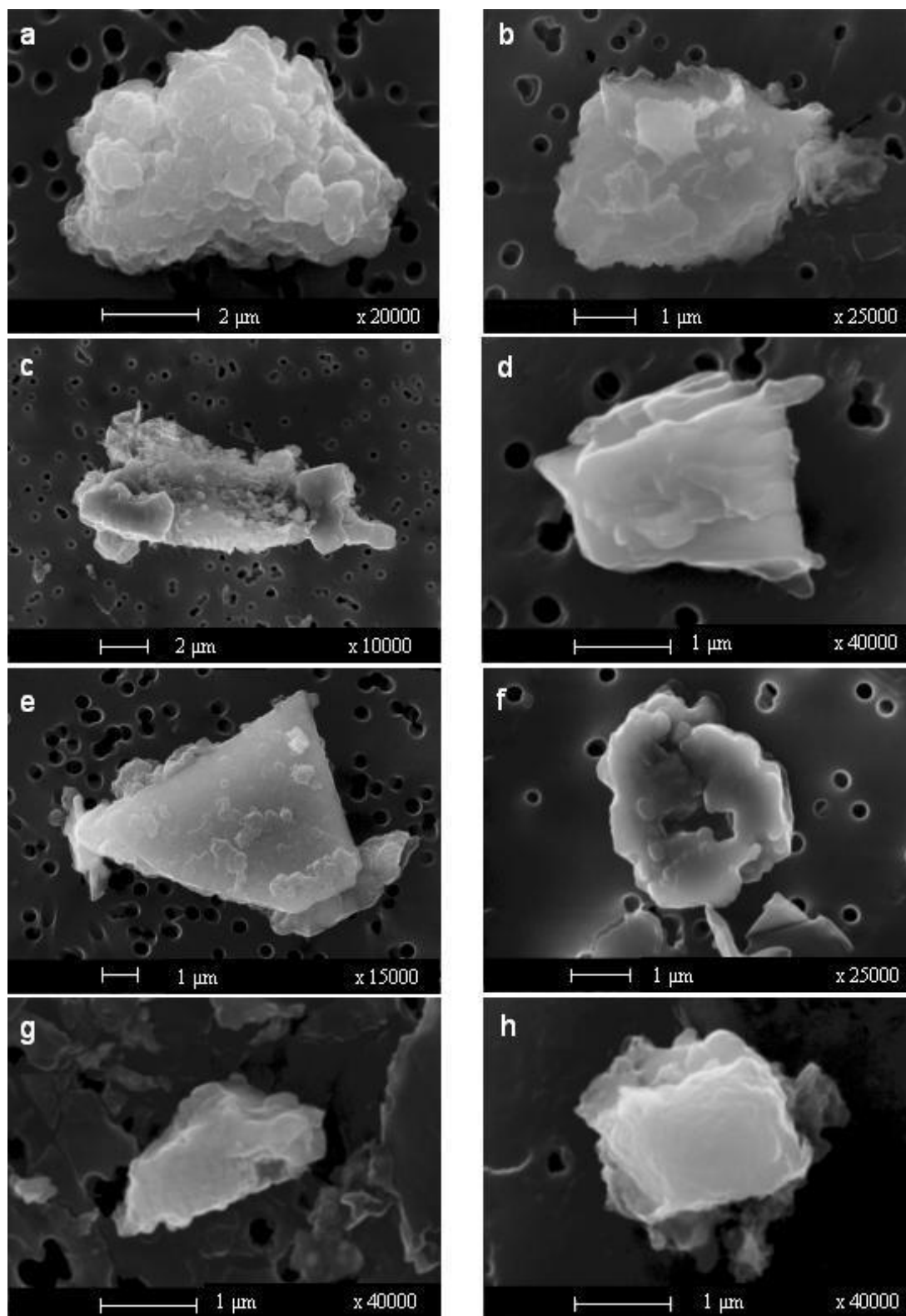


FIG. 4.22 – Clichés MEB des poussières provenant de la station de traitement des co-produits. (a)(b) particules riches en Ca, (c) particules « autre Ca », (d) particule contenant les éléments Fe-Ca-Si-Al, (e)(f) particules riches en fer, (g) particule contenant Fe et Ca, (h) particule contenant Ca et S

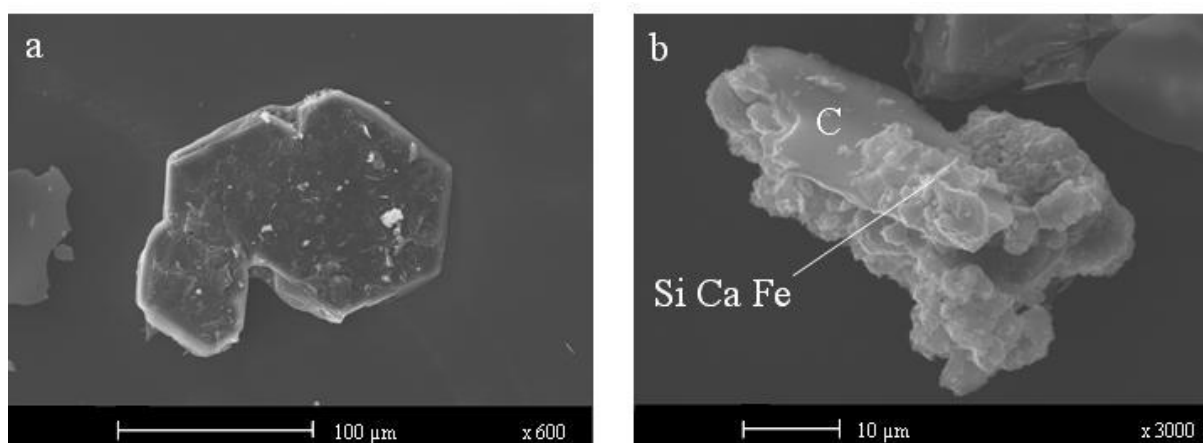


FIG. 4.23 – Clichés MEB de particules de graphite contenu dans l'échantillon provenant de la station de traitement des co-produits

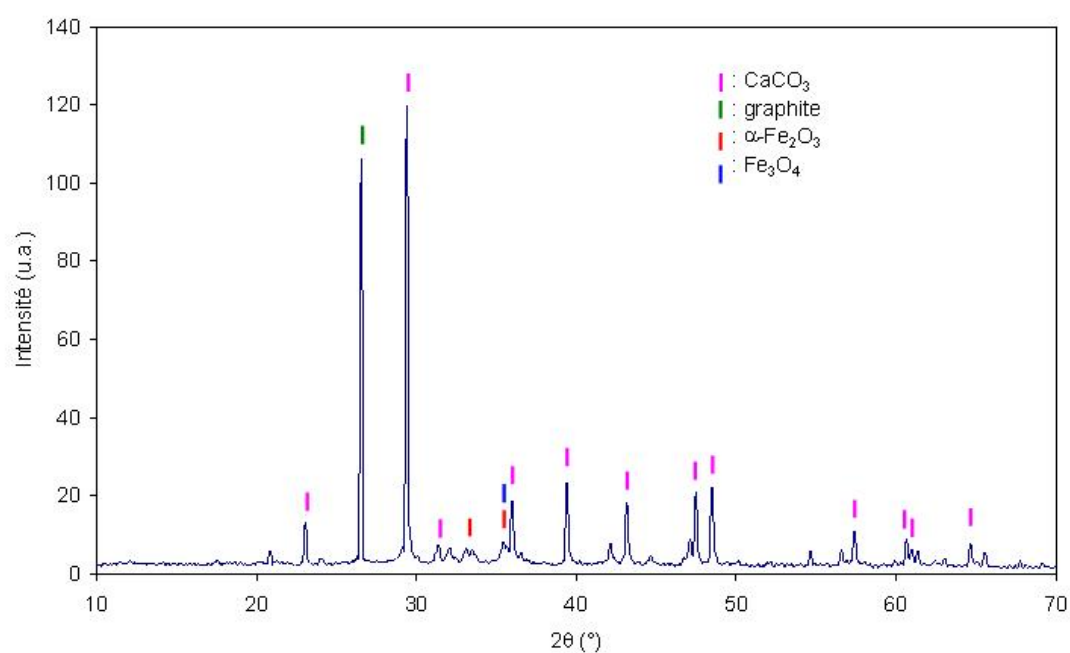


FIG. 4.24 – Diffractogramme RX de l'échantillon provenant de la station de traitement des co-produits

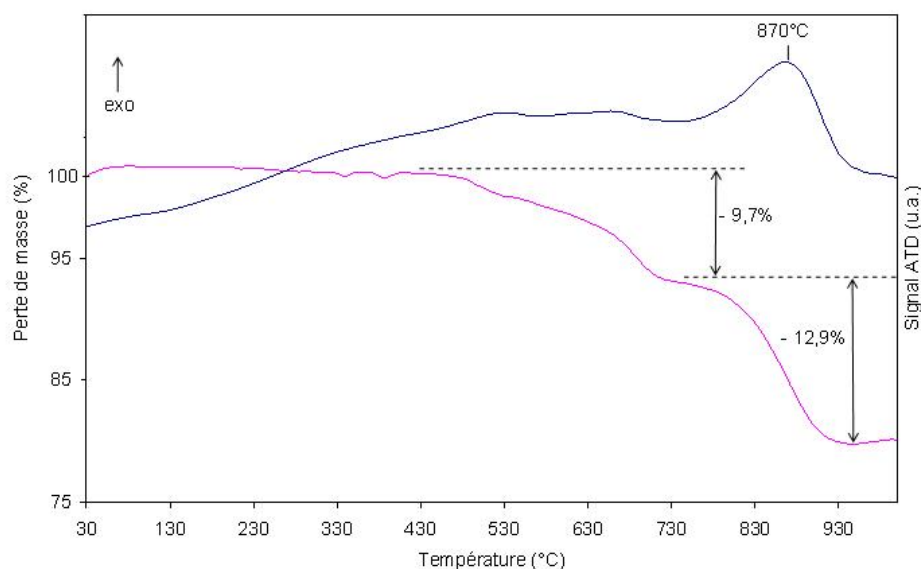


FIG. 4.25 – Courbes d’analyses thermiques de l’échantillon de poussières provenant des co-produits, obtenues lors de leur traitement thermique sous air

pérature, des composés tels que le carbonate de fer, se décomposent prioritairement [73], tandis qu’à plus haute température ($> 700^{\circ}\text{C}$), la décomposition du carbonate de calcium, composé qui a été détecté par DRX, est observée [15].

A très haute température, un pic exothermique centré à 870°C est observé. Il est accompagné d’une perte de masse d’environ 12,9% et est attribué à l’oxydation du carbone sous forme graphite. Rappelons que le graphite a été détecté en proportion importante par DRX mais aussi par MEB.

Les poussières provenant des « co-produits » possèdent quelques spécificités : la présence de l’élément Ca dans environ 80% des classes de particules ou encore la présence de particules de graphite en quantité relativement importante par rapport aux autres unités du site et qui peuvent être recouvertes par des agrégats contenant les éléments Fe, Ca, Si

...

	MEB-EDX		DRX	Analyses thermiques
	Analyse individuelle	Morphologie		
Co-produits	particules contenant Ca > 80%	particules de C recouvertes de Fe, Ca, Si	CaCO ₃ graphite (α -Fe ₂ O ₃)	350-760°C : décomposition des CO ₃ ²⁻

TAB. 4.5 – Tableau récapitulatif

4.5 Analyse par RPE des échantillons de poussières provenant des sources émettrices du site sidérurgique

Tous les échantillons de poussières ou de matières présentés dans les paragraphes précédents ont été analysés par Résonance Paramagnétique Electronique. Les figures 4.26 et 4.27 présentent les spectres obtenus, enregistrés à la température ambiante (couleurs vives) et à la température de l'azote liquide (couleurs claires).

L'étude par RPE des échantillons de **minerais** les plus pulvérulents (figure 4.26, table 4.6) montre certaines similitudes pour les échantillons SFAR, Feijao et MBR, principalement constitués d'hématite.

En effet, les spectres obtenus à T_A résultent de la superposition de différents signaux larges, peu intenses, dont les contributions au spectre global varie d'un échantillon de minerai à l'autre. D'après les spectres enregistrés à T_{LN} , il ressort que ces signaux ne présentent pas la même évolution d'intensité avec la diminution de la température d'enregistrement. En effet, le signal à champ central disparaît et le spectre reste alors essentiellement constitué d'un signal large.

Ainsi, le premier signal caractérisé par un rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ proche de 0 pourrait correspondre à des espèces Fe³⁺ présentant des interactions antiferromagnétiques. Ce comportement est le même que celui observé pour les composés de référence traités sous air, dans lesquels la phase hématite est présente. Il s'agit rappelons-le, de la phase cristalline majoritaire présente dans ces minerais.

Au sujet du signal plus large détecté aux deux températures T_A et T_{LN} , il est ca-

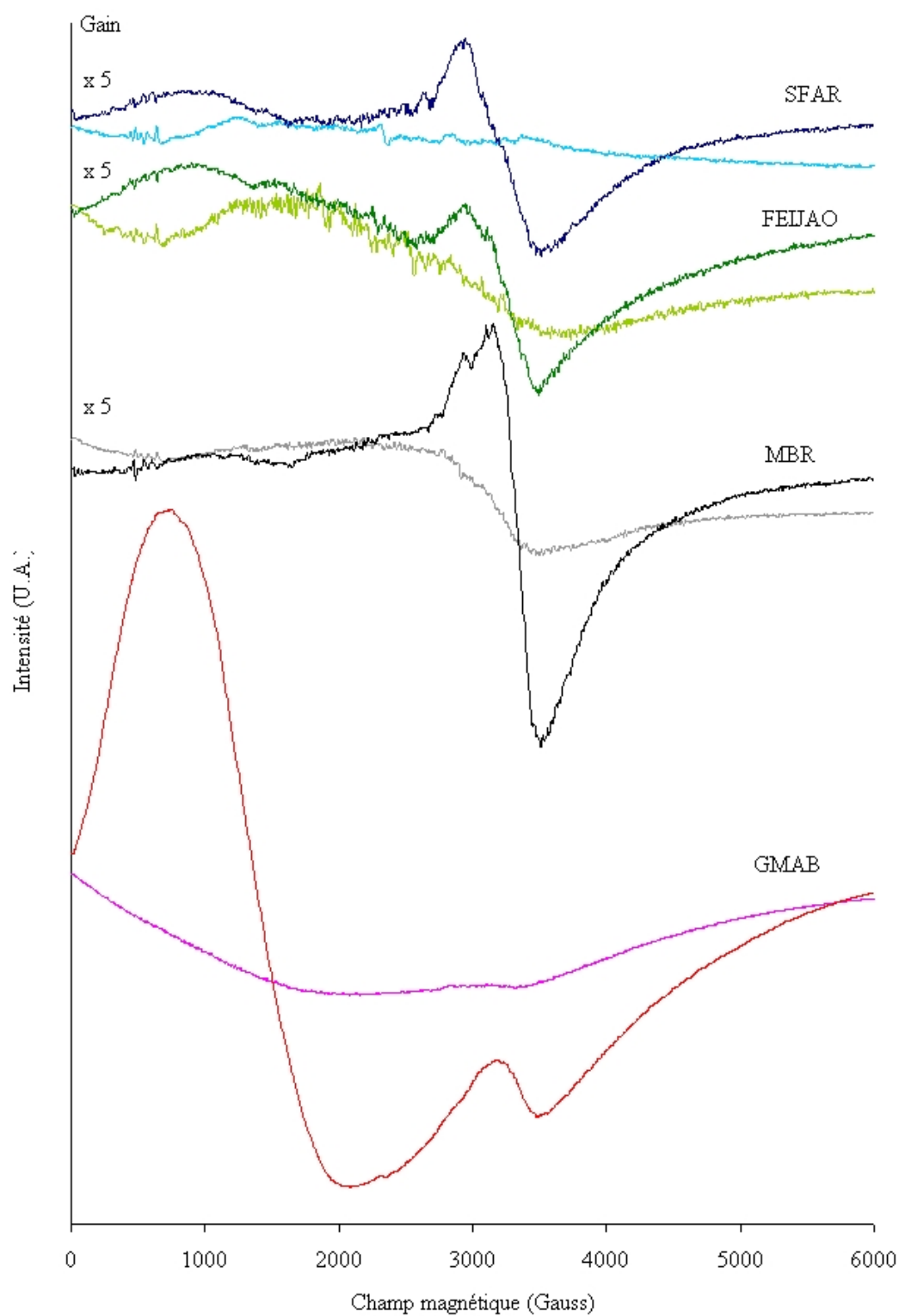


FIG. 4.26 – Spectres RPE des différents échantillons de minerais, enregistrés à température ambiante et à -196°C .

ractéristique d'espèces paramagnétiques en interaction, mais n'impliquant probablement pas des espèces Fe^{3+} seules (4.1.1). En effet, des analyses chimiques élémentaires sur ces minerais ont montré qu'ils renfermaient de nombreuses impuretés comme les éléments Mn, Co, Cr, Cu ... [63]. Il est bien connu que ces éléments peuvent se retrouver dans des échantillons naturels sous forme d'espèces paramagnétiques (ex. : Mn^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}).

Pour cette raison, le signal large pourrait refléter l'interaction d'espèces Fe^{3+} entre elles ou avec d'autres ions de métaux de transition tels que Mn^{2+} , Cr^{3+} ou encore Cu^{2+} . Dans ce cas, ces espèces pourraient probablement contribuer à empêcher l'établissement d'un ordre magnétique comme l'antiferromagnétisme dans ces solides. Ceci pourrait expliquer alors la valeur du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ proche de 1 obtenu pour le signal large. Des observations similaires pour un échantillon d'hématite naturelle ont été rapportées par Guskos et al. [41].

	T_A		T_{LN}		$Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$
	g	ΔH_{pp}	g	ΔH_{pp}	
SFAR (hématite)	2,120	650 G	-	-	≈ 0
Feijao (hématite)	2,161	507 G	-	-	≈ 0
MBR (hématite)	2,053	533 G	2,418	1312 G	≈ 1
GMAB (magnétite)	4,675	1360 G	-	-	-
AgC2	2,124	466 G	2,584	1580 G	1,0
AgC3	2,112	472 G	2,583	1564 G	1,4
Haut-fourneau	2,239	435 G	2,553	1226 G	0,6
Halle de versée	2,205	631 G	2,470	1711 G	0,5
Captage secondaire	2,173	865 G	2,398	1472 G	1,5
co-produits	2,131	380 G	2,368	687 G	2,0

TAB. 4.6 – Paramètres RPE des spectres des échantillons de poussières de source

Le spectre obtenu pour l'échantillon GMAB, constitué de magnétite, est très différent de celui obtenu pour les échantillons riches en hématite. En effet, ce solide fournit un signal large et asymétrique, par ailleurs intense, et caractérisé à T_A par $g=4,67$ et $g_{max}=8,87$. Cette observation semble être en bon accord avec celles obtenues pour la magnétite de référence (cf. chapitre 3, paragraphe 3.5). Il apparaît toutefois sur le même spectre, un

signal peu intense et détecté à champ central qui correspondrait à l'interaction de divers ions de métaux de transition entre eux.

La figure 4.27 présente les spectres RPE obtenus pour les poussières issues de différents stades du procédé sidérurgique.

Pour les deux échantillons de **poussières de cheminées de cuisson (agglomération)**, des signaux symétriques ont été obtenus, qui sont similaires au regard des paramètres g et ΔH_{pp} relevés à T_A et T_{LN} (table 4.6).

Une attribution précise de ces signaux ne peut pas être avancée. Néanmoins, ces valeurs de paramètres sont compatibles avec la présence d'espèces non diluées, interagissant entre elles [26, 28, 55].

Cette même remarque peut également être donnée pour l'échantillon de co-produits.

Un constat très net et un point commun pour les poussières du **secteur haut-fourneau/aciérie** concernant la forte intensité des signaux larges détectés, ceci en comparaison avec les spectres des échantillons des autres sources du site et en ayant considéré dans chaque cas sensiblement la même quantité de poussières.

Les valeurs de facteur g , détecté à T_A , sont dans le cas des échantillons du secteur haut-fourneau/aciérie ($g \approx 2,20$), supérieures aux valeurs obtenues pour les autres sources ($2,05 \leq g \leq 2,16$) (cf. table 4.6).

Pour ces particules contenant les phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 , la figure 4.27 montre que les spectres obtenus pour le secteur haut-fourneau/aciérie, ne correspondent pas à une superposition des signaux RPE élémentaires d'hématite et de magnétite. Il faut rappeler que cette allure de spectre a également été observée au cours de l'étude des composés de référence, pour le solide de magnétite traité thermiquement sous air (cf. figure 3.16). De plus, nous avons constaté que si la magnétite est présente en mélange avec un oxyde ferrique, le facteur g du signal global présente une valeur supérieure à celle de l'oxyde ferrique seul. Ce même phénomène est ici observé pour les particules issues des hauts-fourneaux et de l'aciérie.

La seconde question qui se pose pour ces signaux est de parvenir à expliquer leur forte intensité. En effet, les oxydes de fer massiques ne donnent le plus souvent pas lieu à la détection de signaux très intenses, notamment dans le cas des composés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques présentant une forte compensation entre spins. Ici, les

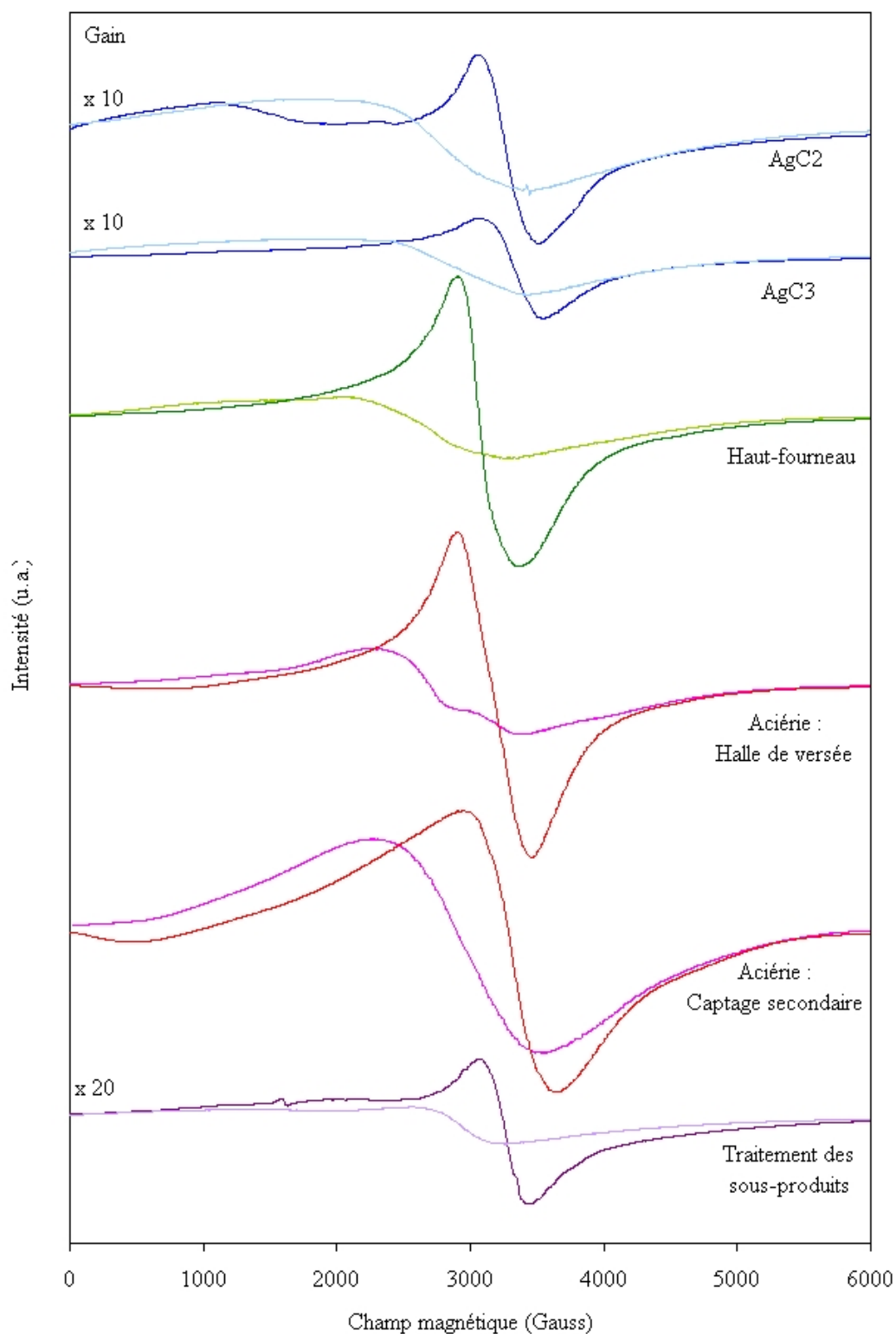


FIG. 4.27 – Spectres RPE des différents échantillons de source, enregistrés à température ambiante et à -196°C .

particules des secteurs hauts-fourneaux et aciérie, présentent des signaux au minimum 10 fois plus intenses que ceux des autres sources.

La proportion d'espèces Fe^{3+} contribuant au signal RPE est donc plus importante dans ce type d'échantillons. Ceci pourrait s'expliquer en tenant compte des conditions thermodynamiques très particulières rencontrées lors de la formation de ces particules. Rappelons que la température de la fonte liquide atteint près de 2000°C . A cette température, le fer est volatil mais une fois dans l'air la chute de température est très rapide, entraînant spontanément la condensation du fer sous la forme de microsphérules capables de s'agglomérer entre elles (cf. figures 4.13 et 4.17).

Il est très probable que lors d'une telle chute de température, l'ordre cristallin des phases hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et magnétite (Fe_3O_4) obtenues ne soit pas parfait, avec de plus, la présence d'espèces Fe^{3+} à l'interface entre ces deux structures $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 . Par ailleurs, des défauts de structure supplémentaires pourront apparaître en raison de l'insertion de certains autres métaux (Mn, Cr, Cu, Pb, Zn, ...) [63, 12].

Signalons que ces conditions thermodynamiques particulières sont connues pour avoir une influence sur certaines propriétés magnétiques, comme la susceptibilité et qui se traduisent par des observations particulières en RPE [74, 75]. C'est d'ailleurs en s'appuyant sur de telles différences que Duttine et al. [74] ont proposé l'apport de la RPE pour caractériser l'état des espèces Fe^{3+} dans des matrices volcaniques.

Concernant l'échantillon de **poussières de co-produits**, il est possible d'ajouter que les particules riches en fer ont subi dans ce cas un refroidissement lent (solidification du laitier puis refroidissement dans l'état solide). Ces conditions seraient plus favorables pour l'obtention de composés ordonnés et pourraient alors expliquer l'obtention de signaux moins intenses.

Il faut reconnaître que l'exploitation des spectres RPE s'avère être délicate essentiellement en raison de la largeur des signaux détectés. Il apparaît néanmoins que les informations recueillies permettent de différencier les particules issues des secteurs hauts-fourneaux et aciérie de celles provenant des autres sources. Des signaux RPE, dont $g \approx 2,2$ à T_A et particulièrement intenses, pourraient être proposés comme l'une des caractéristiques pour ce secteur.

Sur le site sidérurgique, les sources potentiellement émettrices de poussières atmosphériques ont ainsi été caractérisées. Le tableau suivant (4.7) résume les principales caractéristiques de chaque source du site selon les résultats décrits dans ce chapitre. De cette analyse multi-techniques, des spécificités ont été mises en évidence. La validité de certaines de ces caractéristiques comme traceur, sera confirmée dans le chapitre 5 lors des prélèvements effectués dans l'environnement.

	MEB-EDX		DRX et spectroscopie IR	RPE
	Analyse individuelle	Morphologie		
Parc de stockage des matières premières	Minerais : particules r-Fe	particules de forme plate et anguleuse	hématite	signal à champ central
			magnétite	signal à champ faible
Agglomération des minerais	particules contenant K et/ou Cl	Particules riches en K, Cl carrées ou rectangulaires	KCl, NH ₄ Cl (Fe ₂ O ₃ , CaCO ₃)	
Hauts-fourneaux	particules r-Fe = 99%	oxydes de fer de forme sphérique	hématite et magnétite, graphite	signal intense décalé vers les champs faibles
Aciérie	r-Fe > 84% présence de Zn	oxydes de fer de forme sphérique	hématite et magnétite, graphite	signal intense décalé vers les champs faibles
Traitement des sous produits	classes contenant Ca > 80%	particules de C recouvertes par Fe, Ca, Si	présence de CaCO ₃ , graphite, (oxyde de fer)	

TAB. 4.7 – Récapitulatif des caractéristiques des poussières de chaque unité du site sidérurgique.

Ainsi, le principal traceur mis en évidence pour le parc de stockage des matières premières et notamment des minerais de fer, est la morphologie spécifique des particules riches en fer, de forme anguleuse et plate.

Pour le secteur « agglomération des minerais », la présence de K et/ou de Cl dans la majorité des classes de particules, apparaît comme un traceur potentiel.

Les émissions des secteurs haut-fourneau et aciérie ont été caractérisées par la présence de nombreuses particules d'oxydes de fer de forme sphérique, facilement reconnaissables. De plus, les signaux RPE relatifs à ces particules, sont très intenses par rapport aux spectres des poussières émises par les autres sources. La détection par DRX et par spectroscopie IR de magnétite et d'hématite peut également permettre de mettre en évidence les poussières émises par ce secteur.

Quant au parc de stockage des co-produits, la présence de particules riches en calcium et la détection de carbonate de calcium, peuvent être proposés comme traceurs.

Chapitre 5

Recherche de la contribution du site sidérurgique dans l'environnement

5.1 Étude des poussières atmosphériques d'origine non-industrielle : prélèvements sous influence côtière, urbaine et rurale

En préalable à une validation de traceurs pour les particules émises depuis le site sidérurgique, il s'avère essentiel de disposer de connaissances sur la composition chimique des particules présentes dans l'agglomération de Dunkerque, sans tenir compte des apports de ce secteur industriel. Selon les conditions de vent rencontrées, notre zone d'étude peut être traversée par des masses d'air en provenance de la mer du Nord et de son domaine côtier. De plus, des particules d'origine continentale, ayant traversé essentiellement des zones rurales, mais aussi des émissions à une échelle locale, qui correspondent à une influence urbaine, peuvent se retrouver dans des prélèvements.

La contribution des environnements côtier, rural et urbain a ainsi été recherchée dans ces prélèvements, afin d'obtenir des informations détaillées sur la composition des poussières atmosphériques constituant le « bruit de fond » au niveau de l'agglomération dunkerquoise. La connaissance de ce bruit de fond est essentielle. En effet, lors des prélèvements effectués sous l'influence du site sidérurgique, si les poussières du bruit de fond sont observées, leurs caractéristiques pourront être écartées et seules les spécificités des émissions du site industriel pourront être mises en évidence.

Ce paragraphe présente les résultats de la caractérisation de poussières atmosphériques collectées en bord de mer, sous des vents provenant de la mer du Nord ou de la Manche, mais aussi de prélèvements effectués sous l'influence de milieux urbain et rural.

La carte représentée sur la figure 5.1 montre les lieux où ont été effectués les prélèvements décrits dans ce paragraphe. Les flèches indiquent la direction du vent sur la période du prélèvement.

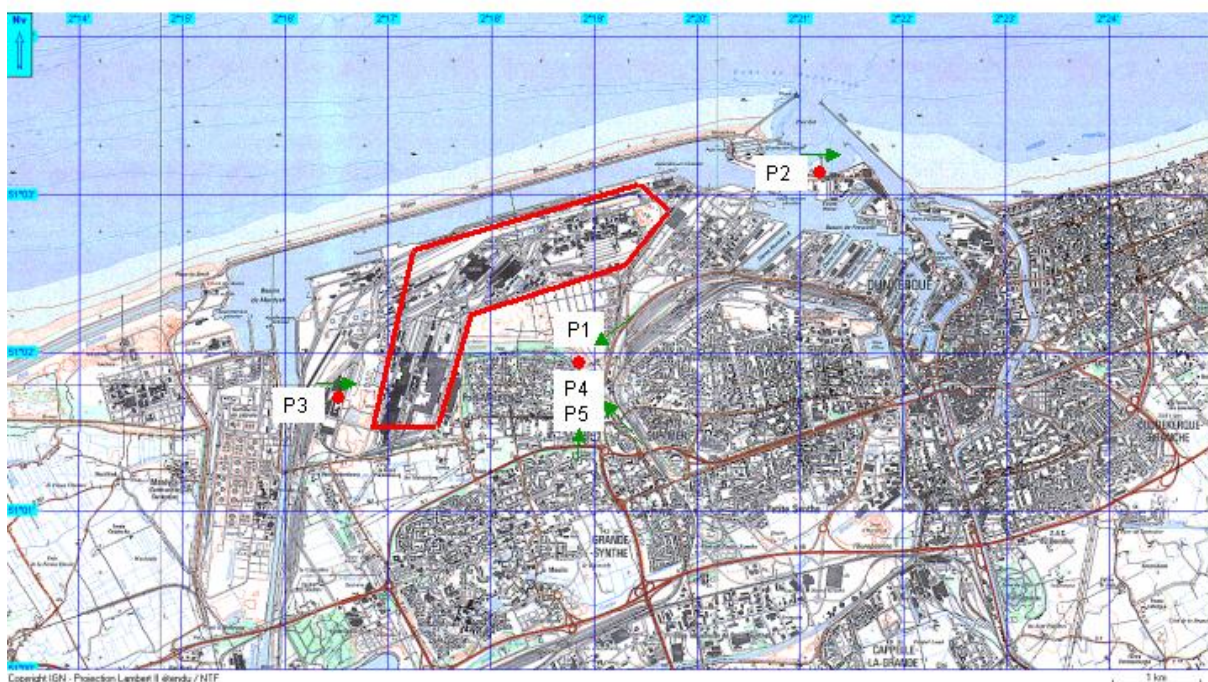


FIG. 5.1 – Carte IGN de la région de Dunkerque. Le site sidérurgique est encadré en rouge. Les points rouges correspondent aux lieux de prélèvements et les flèches vertes à la direction du vent rencontrée sur la période du prélèvement.

La figure 5.2 présente les rétrotrajectoires des masses d'air calculées selon le modèle HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) disponible sur le site internet NOAA ARL READY (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) [76].

Ces données permettent d'obtenir une information sur la provenance des poussières collectées. Néanmoins, il est également important de tenir compte des facteurs locaux (ville, activités humaines ...) qui peuvent constituer des sources d'émissions supplémentaires.

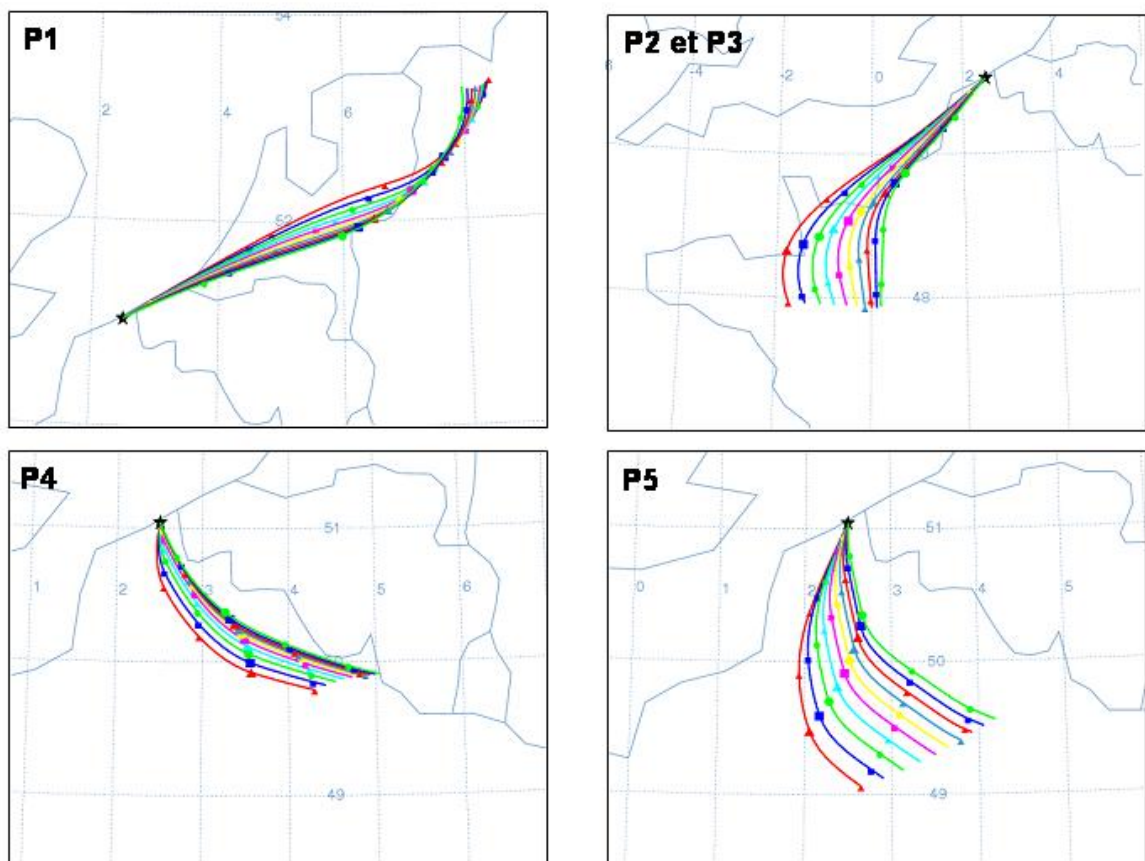


FIG. 5.2 – Rétrotrajectoires des masses d'air calculées selon le modèle HYSPLIT pour la ville de Dunkerque pour les différents prélèvements considérés

5.1.1 Analyse individuelle des particules et morphologie par MEB-EDX

La figure 5.3 montre les résultats d'analyse individuelle des particules après traitement statistique (IDAS) [77] pour les prélèvements effectués sous influence côtière, urbaine ou rurale.

Les poussières prélevées renferment un nombre assez important de types de particules, et en proportion différente d'un échantillon à l'autre. Il est proposé de classer ces échantillons en deux groupes : les prélèvements P1, P2 et P3 correspondraient en partie à des influences côtières d'après l'examen des rétrotrajectoires de masses d'air, ce qui n'est pas le cas des prélèvements P4 et P5.

Décrivons d'abord, de façon détaillée, le profil du prélèvement P1.

Environ 15% des particules de cet échantillon P1 correspondent à la classe « Na-Cl », qui est typiquement indicatrice du sel marin. Par ailleurs, l'élément sodium s'avère être associé à d'autres éléments étant donné la présence des classes « r-Na », « Na-S » et « Ca-Na-S », l'ensemble représentant 21% des particules. Cette observation illustre l'existence des sels marins transformés, c'est-à-dire des sels marins qui ont subi une transformation chimique au cours de leur transport dans l'atmosphère.

La détection d'une classe « r-Na » signifie que le sodium est associé à un ou plusieurs éléments légers ($Z < 10$) non analysés par microanalyse X. Afin d'attribuer cette classe à un composé contenant du sodium, cet échantillon a été étudié par spectroscopie IR. Cette analyse a permis de repérer une bande d'absorption à 1384 cm^{-1} attribuable à des ions NO_3^- (cf. figure 5.8 et paragraphe 5.1.2) [78]. C'est pourquoi, la classe « r-Na » est considérée comme indicatrice de la présence de nitrate de sodium, NaNO_3 .

Le nitrate de sodium est considéré comme un sel marin transformé. En effet, le chlorure de sodium NaCl présent dans des particules atmosphériques est capable de réagir avec de l'acide nitrique, présent dans l'air pour former NaNO_3 et donner un dégagement gazeux contenant l'espèce chlorée [8, 14, 79]. Cette réaction est également possible avec l'acide sulfurique, il se forme alors du sulfate de sodium, Na_2SO_4 [14]. Ce dernier composé semble présent également dans ces poussières : classes « Na-S » et « Ca-Na-S ». La classe « Ca-Na-S » pourrait aussi résulter d'une agglomération de particules contenant Ca d'une part,

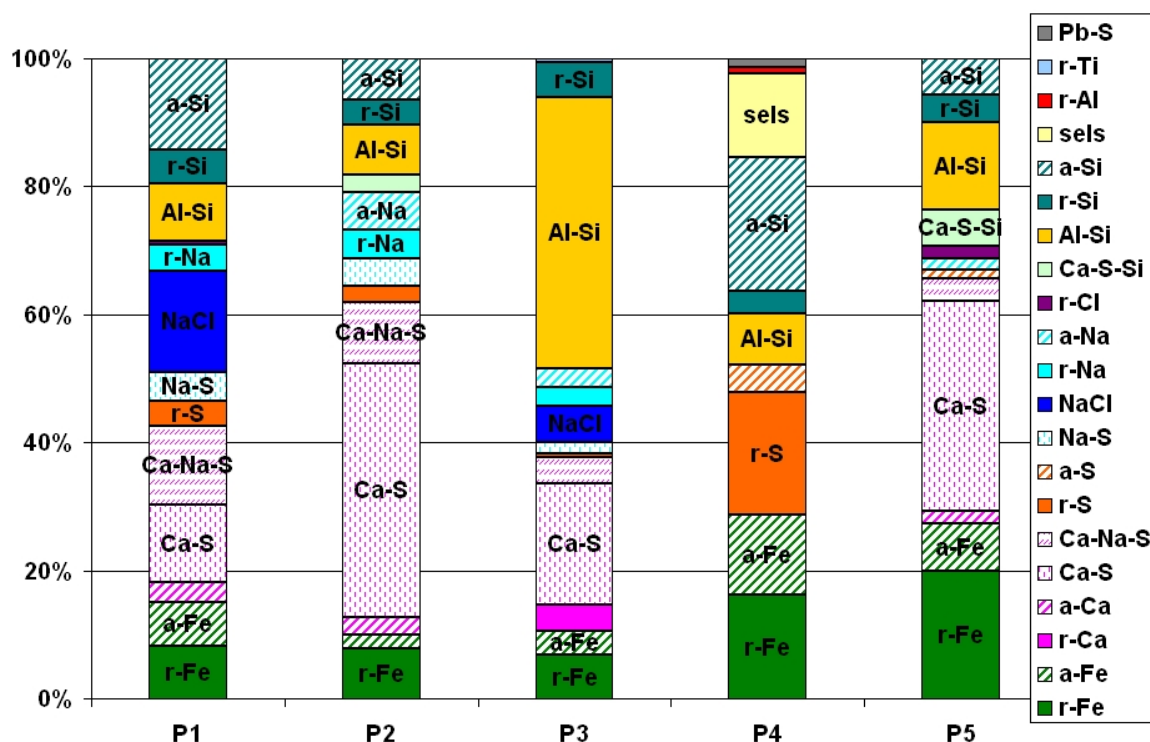


FIG. 5.3 – Résultats d'analyse individuelle des particules pour les poussières prélevées sous des influences non industrielles

et d'autres particules contenant Na d'autre part.

La présence de sodium dans le prélèvement P1 est donc indicatrice d'une contribution marine.

Une forte proportion de particules contenant l'élément Ca a également été observée. En effet, environ 27% des particules du prélèvement P1 contiennent du calcium (en motifs roses). Le calcium peut être associé à d'autres éléments comme Si ou Cl (classe « a-Ca »), mais aussi à S (classe « Ca-S ») ou à S et à Na (classe « Ca-Na-S »), cette dernière ayant déjà été mentionnée ci-dessus.

Dans les classes « Ca-S » et « Ca-Na-S », le calcium peut être sous la forme de sulfate de calcium dont la forme chimique principalement rencontrée dans les poussières en suspension dans l'air, est le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le gypse est un composé formé lors d'une réaction gaz-particule entre le dioxyde de soufre présent à l'état gazeux dans l'atmosphère, l'humidité de l'air et des particules contenant du calcium souvent sous forme de carbonate [16, 17]. Le gypse peut également provenir de poussières de matériaux de construction ou de l'érosion de bâtiments. Toutefois, d'après le secteur de vent rencontré

dans ce prélèvement, l'origine du gypse s'expliquerait essentiellement par le phénomène de conversion.

La présence de gypse a également été détectée par spectroscopie IR et sera décrite dans le paragraphe 5.1.2 (cf. figure 5.8).

Le calcium est un composé souvent présent dans les poussières atmosphériques et qui peut être sous forme de carbonates, sulfates ou nitrates. Ces composés peuvent avoir une origine marine ou continentale [8, 79] voire industrielle.

L'élément Si a également été détecté dans ce prélèvement de poussières, dans des classes « a-Si », dans laquelle Si est associé à Al, Na et S, ou « Al-Si » qui indique la présence d'aluminosilicates, ou encore « r-Si » qui peut indiquer la présence de SiO_2 .

La présence d'aluminosilicates et de silicates est caractéristique des poussières provenant du sol ou de la matière constituant la croûte terrestre [7, 8]. Ces particules ont une origine plutôt continentale. En effet, selon les rétrotrajectoires (figure 5.2), les masses d'air sous lesquelles ont été collectées ces poussières, proviennent de la mer, mais ont préalablement traversé une partie du continent (Pays-Bas, Belgique). De plus, ces particules peuvent être d'influence littorale ou côtière. En effet, les plages de ces pays sont essentiellement constituées de sable.

Notons également, la détection de l'élément Fe pour environ 15% du total des particules. Les particules de la classe « a-Fe » sont constituées de l'élément Fe associé à S et Si. Leur origine peut être continentale car le fer est l'un des principaux éléments constituant la croûte terrestre et le sol. Cependant, la présence de soufre pourrait indiquer que les particules contenant du fer ont probablement subi une transformation chimique dans l'atmosphère. En effet, des interactions sont possibles dans l'atmosphère, entre du dioxyde de soufre et des particules riches en fer [80, 81].

Les poussières des échantillons P2 et P3 sont représentées globalement par les mêmes classes de particules mais dans des proportions différentes.

En effet, les poussières du prélèvement P2 sont caractérisées par une plus forte proportion de particules contenant du calcium (environ 55% : classes « Ca-S » et « Ca-Na-S »), notamment des particules de gypse (classe « Ca-S »).

De plus, 24% des particules contiennent l'élément Na. Cependant, dans ce prélèvement,

la classe « Na-Cl » n'est pas présente et les particules contenant du sodium sont plutôt du type « sels marins transformés » : classes « r-Na », « Na-S », « Ca-Na-S » et « a-Na » dans laquelle Na est associé à S, Al et Si.

Les autres particules présentes sont des silicates et des aluminosilicates (20%) ainsi que des particules contenant du fer (10%), sensiblement dans la même proportion que pour le prélèvement P1.

Les poussières du prélèvement P3 sont quant à elles, caractérisées par une forte teneur en particules de la classe « Al-Si » (environ 48%).

Les particules contenant du sodium sont représentées par les classes « Na-Cl », « r-Na » et « a-Na » pour un total de 17,5%. La classe « a-Na » est ici constituée de sodium associé à Ca, S, Al et Si.

Des particules contenant du Ca et notamment du gypse sont également détectées (27%) ainsi que des particules contenant le fer (10,5%).

En conclusion, d'après les résultats d'analyse individuelle des particules et en comparaison avec les travaux présentés dans la littérature [7, 8, 9, 10], les poussières du prélèvement P1 ont été collectées sous une influence marine majoritaire.

Pour les poussières des prélèvements P2 et P3, une contribution marine est également envisagée. Cependant, la présence de soufre associé à Na indique que les poussières d'origine marine détectées dans ces échantillons ont été transformées lors de leur transport dans l'atmosphère. Il subsiste néanmoins des particules marines « Na-Cl » non transformées dans l'échantillon P3.

De plus, la forte proportion de Ca dans l'échantillon P2 ne peut être expliquée uniquement par une contribution marine. D'après les informations de rétrotrajectoire pour ce prélèvement, les masses d'air ont traversé les côtes françaises de la Normandie jusqu'au Nord qui sont connues pour leurs terres calcaires mais aussi leurs falaises (Etretat, Cap Gris Nez et Cap Blanc Nez), contrairement aux côtes belges ou hollandaises (prélèvement P1).

Dans les poussières de l'échantillon P3, la teneur élevée en aluminosilicates indique une contribution majoritairement rurale.

Sur la figure 5.4 sont représentés les clichés MEB des particules de sels marins et d'aluminosilicates rencontrées dans les échantillons P1 à P3.

Les particules de « Ca-Na-S » (a), de sulfate de sodium (b) ou de Na-S associés à Al-Si (c) possèdent des formes géométriques (carrées ou rectangulaires), ce qui est caractéristique des sels marins. La contribution marine dans ces prélèvements est donc confirmée par la morphologie des particules contenant du sodium et/ou du calcium associés à des sulfates.

Les clichés (d), (e) et (f) montrent des particules d'aluminosilicates qui se présentent sous diverses formes non spécifiques.

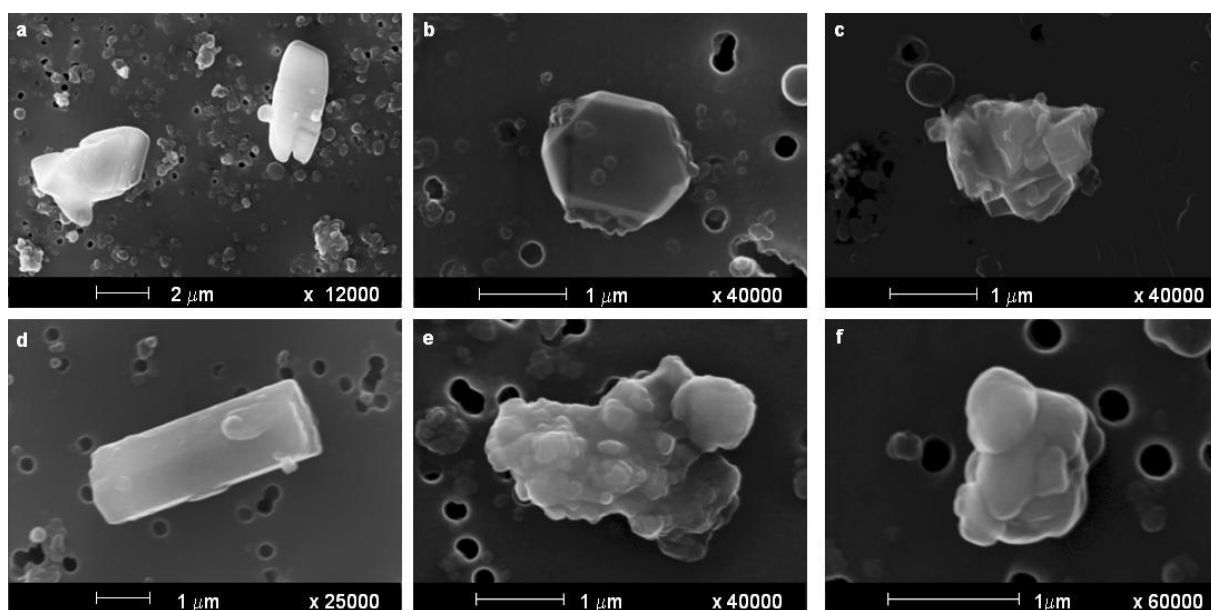


FIG. 5.4 – Clichés MEB des particules collectées lors des prélèvements P1 à P3. Particules contenant : (a) Ca-Na-S ; (b) Na-S ; (c) Na-S-Si-Al et (d), (e) et (f) Al-Si

Abordons à présent l'étude par MEB-EDX des prélèvements P4 et P5. D'après la figure 5.3, les poussières collectées lors des prélèvements P4 et P5 sont constituées d'une forte proportion de sulfates, comme le gypse (classe « Ca-S », prélèvement P5) ou encore de particules riches en S (classe « r-S », prélèvement P4).

Cette dernière classe peut correspondre à des particules qui sont formées suite à une réaction du dioxyde de soufre présent dans l'atmosphère [82, 83]. Cependant, les éléments H, C, O et N n'étant pas pris en compte par la sonde d'analyse X, cette classe de particules pourrait également être compatible avec la présence du sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [8, 83, 84]. En effet, il est bien connu que le sulfate d'ammonium peut être formé par

un processus de conversion gaz-particule entre les produits de l'oxydation du dioxyde de soufre et NH_3 [85].

Cette observation est en accord avec les précédents travaux de Ledoux [72] sur le dunkerquois qui a également observé la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour des secteurs de vents continentaux.

Une quantité importante de particules contenant l'élément Si est observée dans ces échantillons (32,4% pour P4 et 29,2% pour P5). Le prélèvement P4 est plutôt caractérisé par une forte proportion de particules de la classe « a-Si » (20,8%) qui est majoritairement composée de particules contenant les éléments Si et Al associés à Fe et/ou S. Le prélèvement P5 est davantage caractérisé par une plus forte proportion de particules de la classe « Al-Si » (13,6%) qui représente les alumino-silicates.

Ces particules contenant Si et/ou Al, peuvent avoir différentes origines. En effet, elles peuvent provenir soit du réenvol de poussières du sol [86] soit de l'érosion des bâtiments et des matériaux de construction quand elles sont associées à Ca ou Fe [87].

Ces différentes classes de particules indiquent que les échantillons P4 et P5 sont constituées de poussières de type continental voire urbain. En effet, selon la littérature [7, 8, 9, 10], les éléments présents dans ce type de poussières atmosphériques sont constituées de silice, silicates et aluminosilicates associés à Fe et/ou Ca, de sulfates (gypse et sulfate d'ammonium).

La figure 5.5 présente la morphologie de ces particules collectées en milieu urbain.

Le cliché (a) montre des particules contenant du calcium et du soufre. Les particules d'aluminosilicates semblent constituées de plusieurs petites particules agglomérées entre elles (clichés b2 et b3).

Quant aux particules riches en soufre (cliché c), elles sont de très petite taille, souvent inférieure au micron. Ceci est généralement le cas de particules formées dans l'atmosphère à l'issue d'une réaction entre composés gazeux [88].

Des particules riches en carbone (suies) ont également été détectées dans les poussières des échantillons P4 et P5. Elles sont facilement identifiables par MEB grâce à leur morphologie spécifique présentée sur la figure 5.6. Ces particules sont souvent émises par le

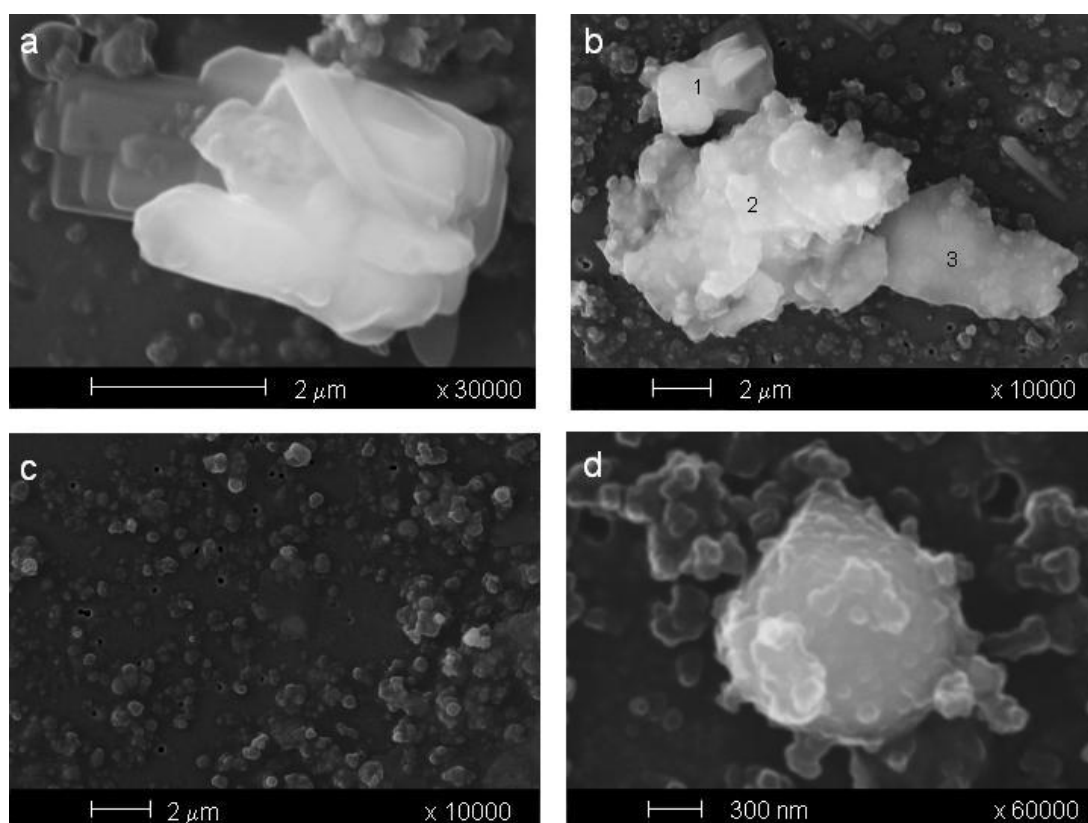


FIG. 5.5 – Clichés MEB des poussières collectées sous l'influence urbaine (P4 et P5).
Particules de : (a) Ca-S, (b1) Ca-S, (b2) et (b3) Al-Si-(Ca-S), (c) riches en S, (d) Fe-Zn-S

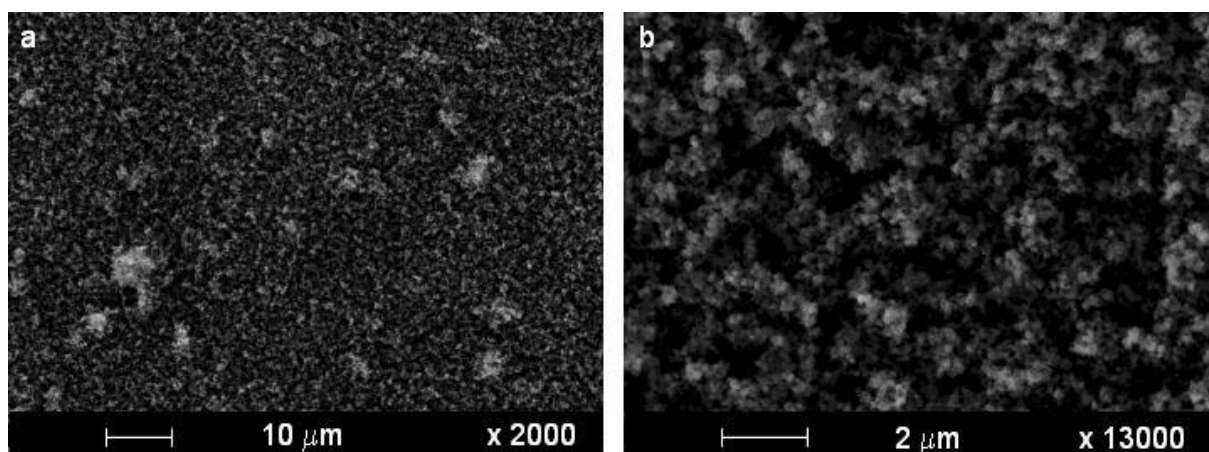


FIG. 5.6 – Clichés MEB de particules de carbone identifiées comme des suies

trafic routier (pots d'échappement des véhicules) et leur présence est souvent considérée comme une caractéristique des poussières collectées en milieu urbain.

Selon la bibliographie [89, 90], des informations supplémentaires sur l'origine de ces particules peuvent être obtenues par l'analyse des composés organiques adsorbés sur les suies.

Dans les prélèvements P4 et P5, environ 27% des particules collectées sont riches en fer ou contiennent du fer associé à d'autres éléments comme Si, S, Ca, Na ou Zn (classe « a-Fe »). Dans les deux échantillons, 5% des particules de cette classe sont constitués de Fe associé à l'élément Zn (cliché d sur la figure 5.5).

Le zinc a déjà été observé dans des poussières atmosphériques prélevées en milieu urbain mais vraisemblablement en proportion inférieure à celles mesurées dans les prélèvements P4 et P5 [86, 87].

D'après Wang and Shooter, qui ont réalisé des prélèvements de poussières atmosphériques en milieu urbain faiblement industrialisé, la présence de zinc associé au fer indiquerait la contribution d'une source industrielle [86]. Cependant, d'autres auteurs associent la présence de Zn dans les poussières atmosphériques à la combustion du charbon ou encore au trafic routier. En effet, dans ce cas, le zinc pourrait provenir principalement de l'usure des pneus et des huiles de moteur [85].

La morphologie des particules riches en fer observées dans les échantillons de poussières collectées sous une influence non industrielle nécessite d'être discutée. En effet, certaines

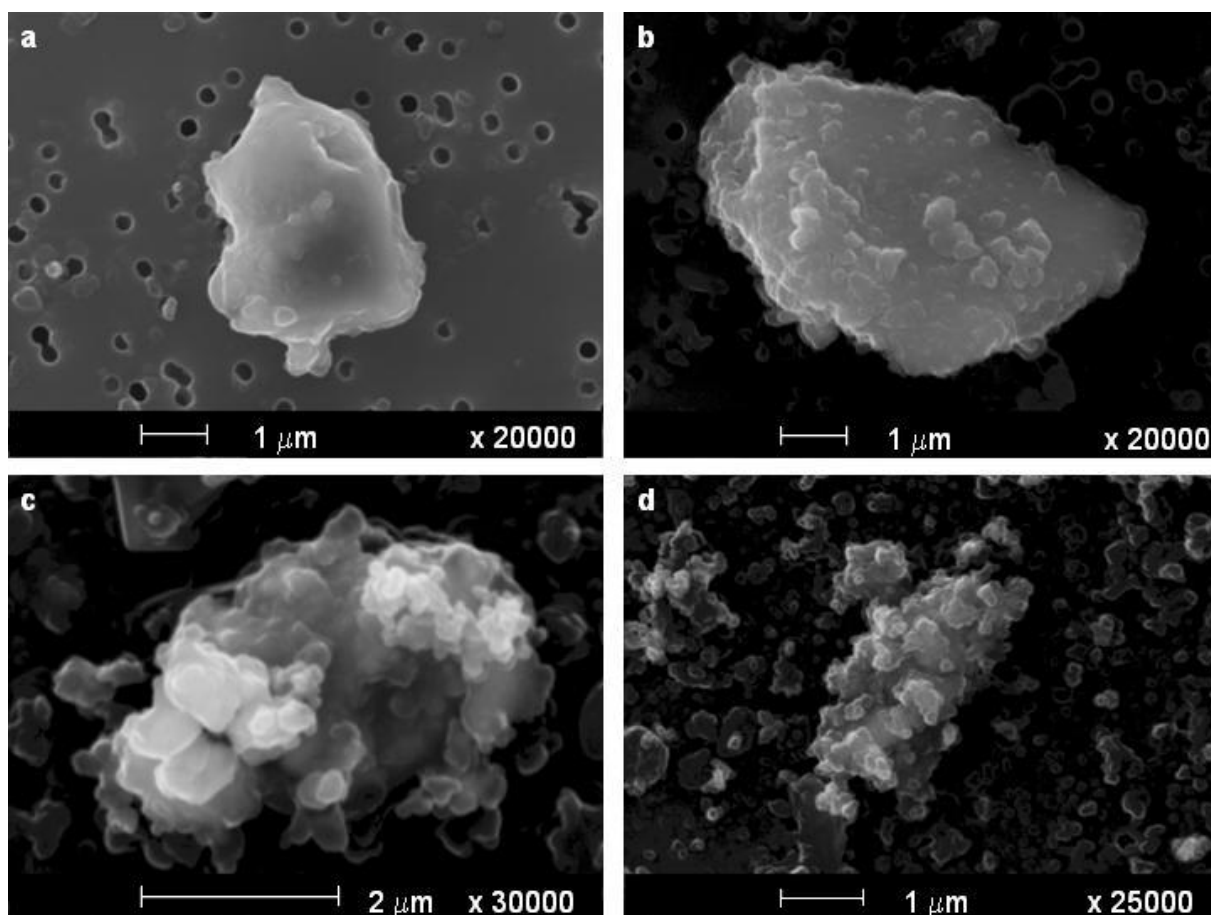


FIG. 5.7 – Clichés MEB de particules riches en fer collectées sous une influence non industrielle.

particules riches en fer présentent un aspect plutôt anguleux. Cependant, lorsque ces particules subissent des transformations physico-chimiques au cours de leur transport dans l'atmosphère, leur aspect est modifié. La figure 5.7 montre différents clichés de morphologie des particules de fer collectées en milieu côtier, urbain ou rural.

Le cliché (a) montre une particule riche en fer non modifiée, qui garde donc son aspect anguleux. Les clichés (b) et (c) tendent à montrer une évolution progressive de la particule jusqu'à l'aspect granuleux de l'aggloméré observé sur le cliché (d) qui indiquerait que les particules sont susceptibles de réagir avec d'autres composés présents dans l'atmosphère.

L'évolution de la particule est également mise en évidence par sa composition chimique. En effet, la particule initiale (a) est une particule riche en fer, tandis que la particule du cliché (d) est composée de Fe et de S. Ceci indique qu'une réaction s'est vraisemblablement produite entre le fer constituant la particule solide et du dioxyde de soufre gazeux par

exemple. Indiquons que le sulfate de fer n'est pas connu pour être une particule primaire dans l'atmosphère.

5.1.2 Analyses des poussières par DRX et par spectroscopie IR

Les diffractogrammes RX des poussières atmosphériques prélevées en milieu côtier et urbain ne montrent pas de raie de diffraction exploitable. La quantité de poussières collectées sur les filtres est sans doute trop faible pour cette technique. Ou encore, les composés constituant ces particules sont peut-être mal cristallisés voire amorphes.

Cependant, certains composés présents dans les particules peuvent être détectés par spectroscopie IR. De plus, ces analyses peuvent permettre la mise en évidence de sels inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium) qui sont des composés majoritairement présents dans les particules atmosphériques. Ainsi, Tsai and Kuo [91] utilisent la technique de spectroscopie IRTF en réflexion diffuse (DRIFT) comme alternative à la chromatographie ionique pour la détection des sels inorganiques.

La figure 5.8 montre les spectres IR des poussières collectées en milieu côtier, P1 et en milieu urbain, P5.

Sur le spectre de l'échantillon P1, les bandes situées à 3441, 3195, 1637 1134, 1094 et 600 cm^{-1} sont attribuables à la présence de gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [92]. Cependant, les bandes situées à 1094 et 600 cm^{-1} sont plus particulièrement spécifiques aux ions sulfates [93]. Il n'est donc pas exclu, qu'elles indiquent la présence du composé Na_2SO_4 également. La bande à 1384 cm^{-1} indique quant à elle la présence d'ions nitrates, NO_3^- [78].

Ces résultats de spectroscopie IR sont en bon accord avec les classes de particules détectées en MEB-EDX et permettent de confirmer l'attribution de la classe « Ca-S » à la présence de gypse et de la classe « r-Na » à la présence de nitrate de sodium.

Dans le cas de l'échantillon P5, le gypse est également détecté par les bandes situées à 3440, 3201, 1635, 1056 et 596 cm^{-1} . La bande localisée à 1400 cm^{-1} peut être expliquée par la présence d'ions carbonates [78] mais aussi d'ions ammonium [93]. Cependant, dans ce dernier cas, une bande située entre 3335 et 3030 cm^{-1} est attendue. Elle peut dans le cas du spectre P5, être masquée par les larges bandes dues à H_2O entre 3700 et 2900 cm^{-1} . Enfin, la bande à 885 cm^{-1} peut aussi être reliée aux ions carbonates.

Pour cet échantillon également, les espèces ioniques détectées par spectroscopie IR

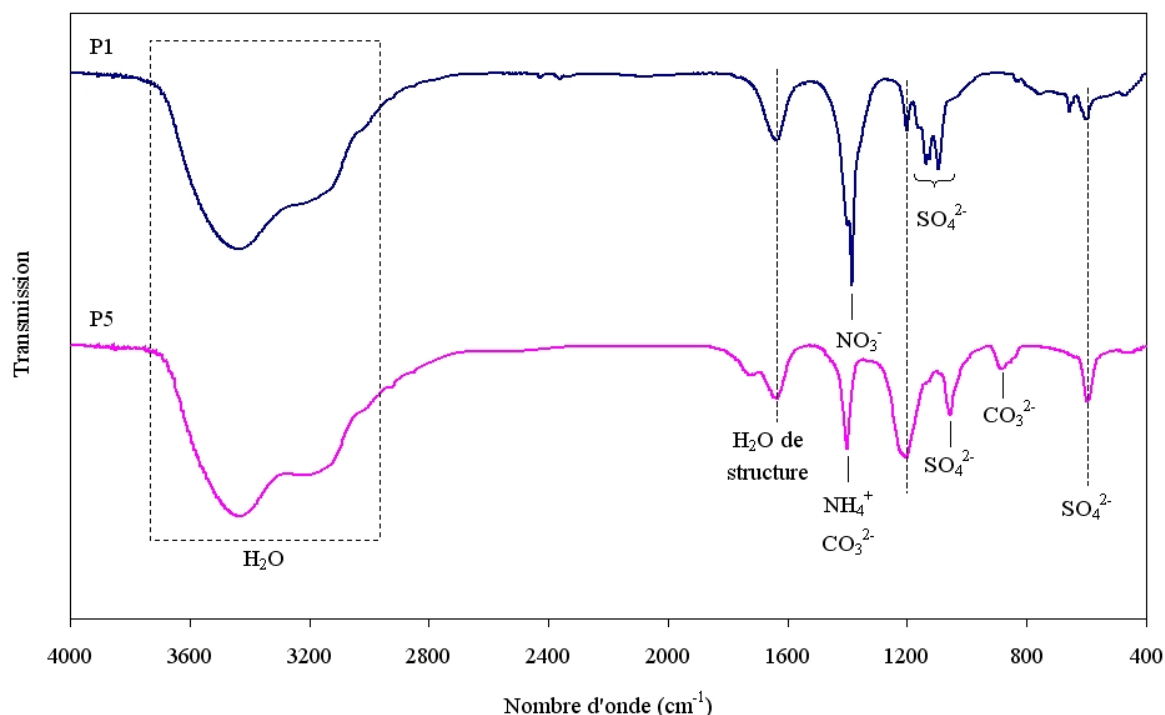


FIG. 5.8 – Spectres IR dans la gamme 4000-400 cm^{-1} des poussières collectées lors des prélèvements en milieu côtier, P1 et en milieu urbain, P5

sont en accord avec les résultats d'analyse individuelle de particules et permettent la confirmation de la présence de composés tels que le gypse, le sulfate d'ammonium déduit des classes « Ca-S » et « r-S » respectivement.

Une analyse RPE a été menée sur ces échantillons P1 à P5, mais elle sera présentée en une seule partie à la fin de ce chapitre afin de mieux comparer les influences industrielles ou non industrielles (cf. paragraphe 5.3).

5.2 Étude des poussières atmosphériques d'origine industrielle

Plusieurs prélèvements ont été effectués dans l'environnement à proximité du site sidérurgique (P6 à P10). L'influence des zones potentiellement émettrices, étudiées dans le chapitre 4, a été recherchée pour ces prélèvements. Le but de cette campagne est de valider dans les poussières prélevées à proximité du site, les traceurs de ses différentes activités, déterminés au chapitre 4.

Une deuxième campagne consiste en des prélèvements effectués à une distance plus lointaine du site sidérurgique (P11 et P12) dans le but d'évaluer les types de particules les plus susceptibles de se retrouver dans l'environnement ainsi que les sources qui contribuent le plus à la charge particulaire en un point de l'environnement.

Le lieu où le matériel de prélèvement a été installé est représenté par un rond rouge sur la carte 5.9 et la flèche verte indique la direction du vent sur la durée du prélèvement. D'après ces deux indications et d'après les observations visuelles faites sur le terrain (direction et hauteur des panaches de cheminées, ...), il est possible de prévoir l'influence sous laquelle ont été réalisés ces prélèvements, avant de le confirmer à l'issue des caractérisations physico-chimiques.

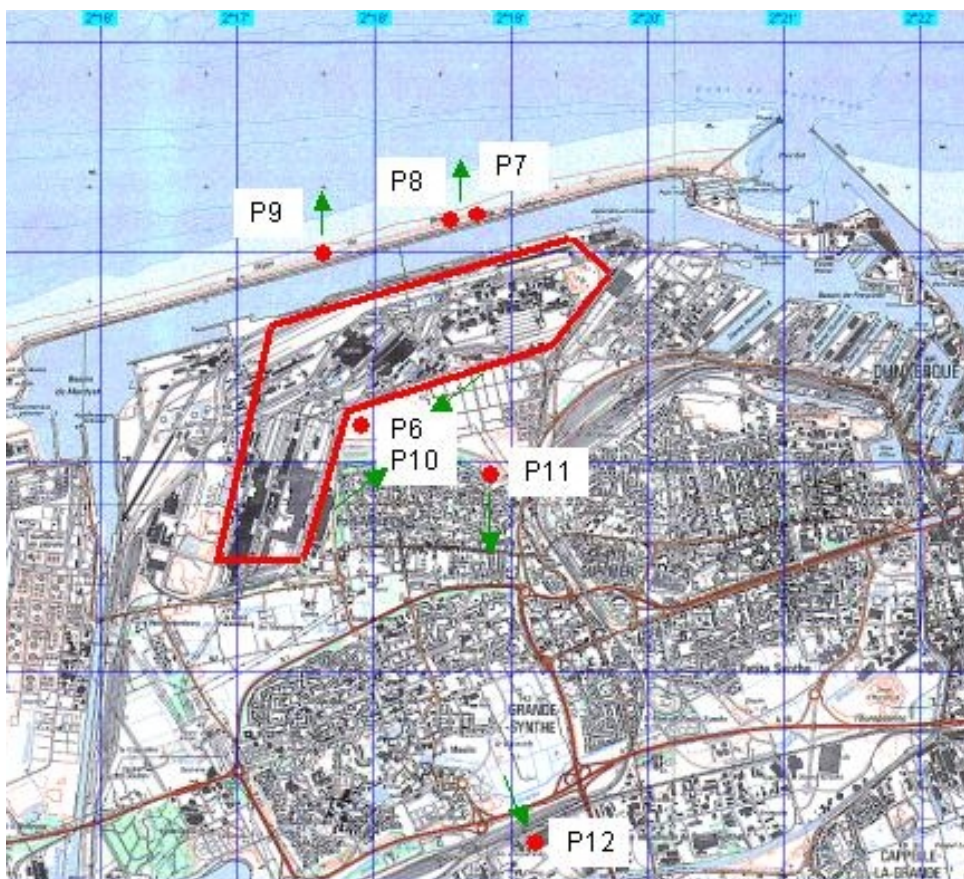


FIG. 5.9 – Carte IGN de la région de Dunkerque. Le site sidérurgique est encadré en rouge. Les points rouges correspondent aux lieux de prélèvements et les flèches vertes à la direction du vent au moment du prélèvement.

5.2.1 A proximité du site sidérurgique

Cinq prélèvements de poussières atmosphériques ont été effectués autour du site sidérurgique, sous l'influence des différentes unités susceptibles d'émettre des poussières atmosphériques :

- cheminées des chaînes d'agglomération (P6),
- parc de stockage des matières premières (majoritairement des minerais de fer) et hauts-fourneaux (deux prélèvements sous influence simultanée, P7 et P8),
- aciérie (P9),
- station de traitement des co-produits (P10).

Analyse individuelle des particules et morphologie par MEB-EDX

Les résultats d'analyse individuelle des particules collectées à proximité du site sidérurgique sont représentés par des histogrammes sur la figure 5.10.

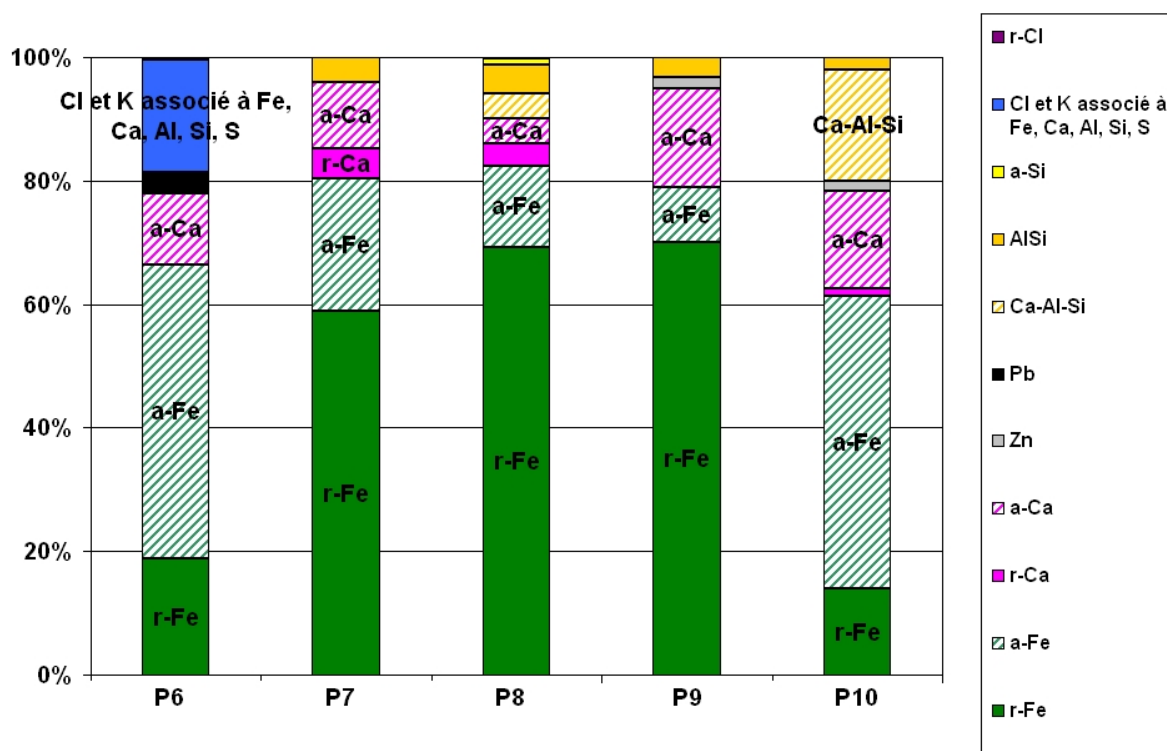


FIG. 5.10 – Résultats d'analyse individuelle des particules pour les prélèvements effectués autour du site sidérurgique

La figure montre que tous les échantillons sont constitués en majorité de particules contenant du fer (classes « r-Fe » et « a-Fe »). Cependant, des différences existent quant à

la composition des échantillons. Afin d'exploiter clairement les résultats, les échantillons ont été classés en trois groupes :

- le prélèvement P6 sous l'influence des cheminées des chaînes d'agglomération,
- les prélèvements P7, P8 sous l'influence du parc de stockage des minerais et/ou des secteurs haut-fourneau et aciérie¹,
- le prélèvement P10, sous l'influence de la station de traitement des co-produits.

Prélèvement sous influence des cheminées des chaînes d'agglomération Les résultats d'analyse individuelle pour ce prélèvement montre la présence d'une classe de particules contenant les éléments K et Cl associés à d'autres éléments tels que Fe, Ca, Al, Si et S. Cette classe représente 18% des particules.

De plus, environ 65% des particules sont constituées de l'élément Fe, qu'il soit associé aux éléments Ca, Si, K, Cl, Al ou S (« a-Fe », 47% des particules) ou en tant que particules riches en fer (« r-Fe », 18,7%). Dans le cas de ce prélèvement P6, la classe « a-Fe » contient des particules différentes de celles observées dans la classe « a-Fe » des prélèvements P1 à P5 caractérisant le bruit de fond. En effet, dans ces dernières, le fer était majoritairement associé à S, Si ou encore Ca ou Na. Tandis que dans l'échantillon P6, les particules représentatives de la classe « a-Fe » sont constituées de Fe associé entre autre à K et à Cl.

Les particules contenant du Ca représentent quant à elles, près de 11% du total et sont constituées de Ca associé à Cl, K, Fe, Si, Al ou S. Il est important de noter ici, que contrairement aux particules caractéristiques du bruit de fond (P1 à P5), la classe « Ca-S » n'a pas été détectée.

Enfin, une classe de particules contenant l'élément Pb associé à d'autres éléments est révélée.

L'étude de la morphologie par MEB (figure 5.11), montre que les particules de ce prélèvement sont de petite taille, de l'ordre du micron.

De nombreuses particules contenant du K et du Cl en association avec d'autres éléments se présentent comme des entités cristallisées, sous forme de parallélépipède comme le montre le cliché (a) de la figure 5.11. Cependant, le même type de particules peut se présenter sous forme diverse non parallélépipédique. Dans ce cas, il se pourrait que le

potassium et le chlore se soient fixés sur une particule existante dans le flux gazeux de la cheminée et constituée de fer, de calcium, ... (cas des clichés b et c).

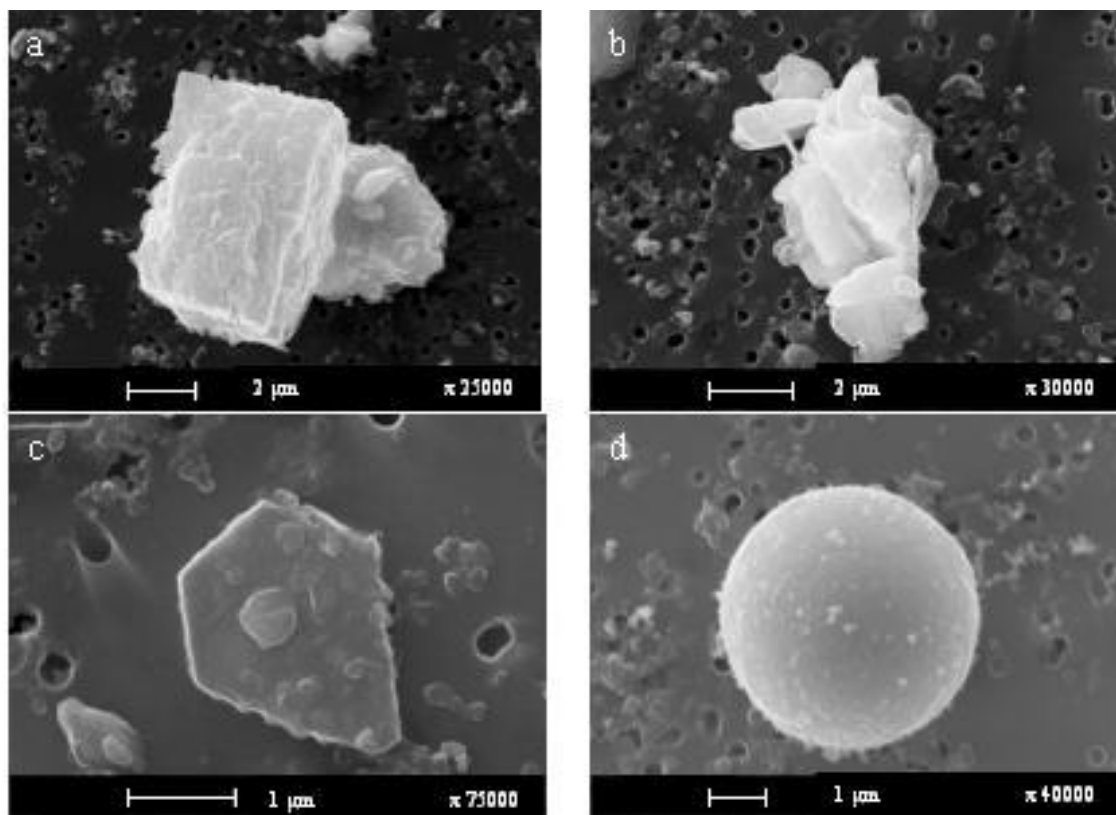


FIG. 5.11 – Clichés MEB des particules collectées lors du prélèvement sous l'influence des cheminées d'agglomération : (a) particule riche en K et Cl associé à Fe, Ca, Al; (b) particule de Fe-Ca-Si-K-Al; (c) particule contenant K-Cl-Al-Si (d) particule riche en fer

Une faible proportion des particules riches en fer apparaissent comme des sphères (cliché d). Les autres apparaissent plutôt sans forme régulière et souvent associé à K et Cl.

Lors de l'étude des rejets des cheminées d'agglomération (cf. paragraphe 4.2), des particules riches en fer de forme sphérique n'ont pas été observées. De telles particules ont en revanche été mises en évidence lors de l'étude des rejets des secteurs haut-fourneau et aciérie (cf. paragraphe 4.3). La détection de particules riches en fer de forme sphérique dans le prélèvement P6 indiquerait plutôt la contribution des secteurs haut-fourneau et aciérie en plus de la contribution des cheminées des chaînes d'agglomération. Cependant, compte tenu de la faible proportion de particules sphériques observées, la contribution des secteurs haut-fourneau et aciérie dans le prélèvement P6 est minime.

La présence d'une forte teneur en particules contenant les éléments K et Cl indique que les poussières de l'échantillon P6 ont été collectées principalement sous l'influence des cheminées des chaînes d'agglomération des minerais. De plus, la morphologie spécifique de ces particules riches en K et Cl confirme cette influence.

En effet, l'étude de la source « agglomération des minerais » (cf. paragraphe 4.2), a montré que la présence des particules de K et Cl seuls ou fixés sur d'autres particules sont récurrentes dans les poussières de ce secteur.

Prélèvements sous influence du parc de stockage des matières premières et des secteurs haut-fourneau et aciérie D'après les résultats d'analyse individuelle des particules (fig. 5.10), les poussières prélevées sous l'influence du parc à minerais et des secteurs haut-fourneau et aciérie ont un profil d'analyse individuelle assez proche.

Ces échantillons de poussières sont constitués d'une forte proportion de particules riches en fer (entre 59 et 70%) et la proportion totale de particules contenant du fer est environ de 80%.

De nombreuses particules contenant du calcium sont également identifiées dans ces trois échantillons (de 8% à 16%). La classe des particules riches en calcium est présente pour les échantillons P7 et P8.

Une autre classe de particules est également présente, il s'agit de la classe Al-Si. Pour le prélèvement P8, une classe Ca-Al-Si est également visible. Cependant, ces classes ne peuvent pas être davantage exploitées par MEB-EDX car elles ont également été détectées dans les particules caractéristiques du bruit de fond.

Notons de plus, la présence de particules riches en Zn visible uniquement dans le prélèvement P9.

En se basant uniquement sur l'analyse individuelle des particules, il n'est pas possible de différencier les sources concernées dans ces prélèvements. En revanche, un examen de la morphologie des particules riches en fer sur ces trois prélèvements a permis la mise en évidence de deux types de particules. La figure 5.12 montre les clichés MEB de ces particules.

Les particules riches en fer détectées dans le prélèvement P7 possèdent des formes anguleuses pour la majorité d'entre elles. Les autres apparaissent essentiellement sous

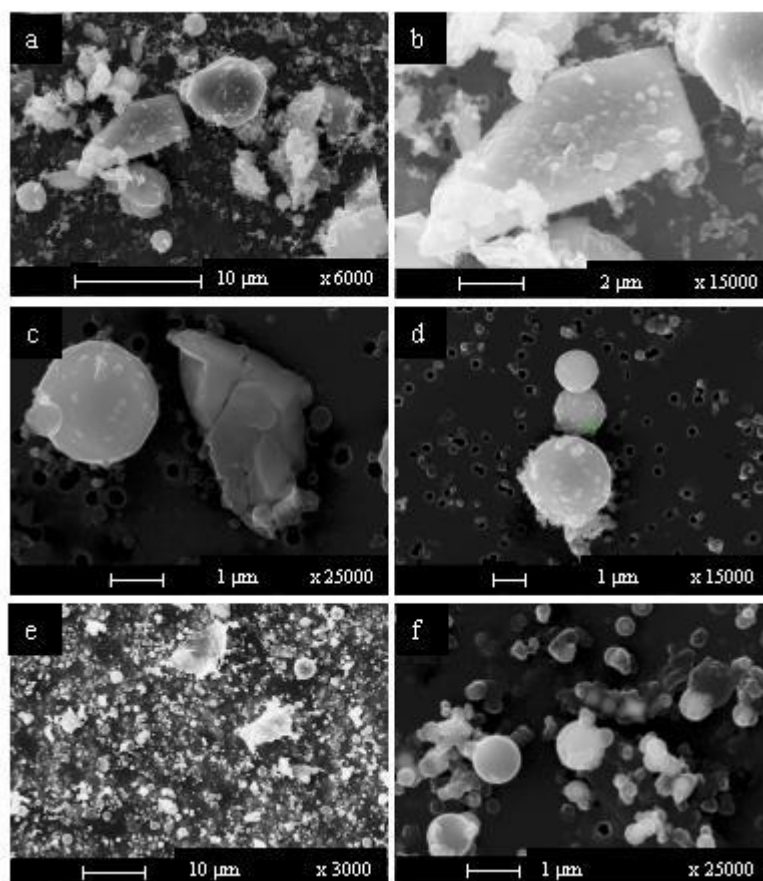


FIG. 5.12 – Particules riches en fer dans les prélèvements effectués sous influence du parc à minerais, des hauts-fourneaux et de l'aciérie (a) vue globale de l'échantillon P7; (b) particules riches en fer de l'échantillon P7; (c) et (d) particules riches en fer dans l'échantillon P8; (e) vue globale de l'échantillon P9; (f) particules riches en fer dans l'échantillon P9

forme sphérique.

Les prélèvements P8 et P9 sont constitués en majorité de particules sphériques de diamètre de l'ordre du micron qui sont attribuées à des oxydes de fer. Quelques particules anguleuses sont observées dans le prélèvement P8 (sous l'influence simultanée du parc à minerais et des hauts-fourneaux).

Selon les résultats décrits dans le chapitre 4 sur la caractérisation des poussières émises par le parc de stockage des matières premières (cf. paragraphe 4.1.1) et par les secteurs haut-fourneau et aciérie (cf. paragraphe 4.3), les particules riches en fer de forme anguleuse sont considérées comme des particules de minerais de fer, tandis que les particules sphériques sont identifiées comme des poussières ayant subi un traitement thermique élevé [11, 12, 23] et proviennent des hauts-fourneaux et/ou de l'aciérie).

Les informations de morphologie obtenues ici, permettent donc de différencier les émissions particulières du parc de stockage des minerais de celles des secteurs haut-fourneau et aciérie.

La présence de particules contenant du zinc dans l'échantillon P9, permettrait de différencier ces deux secteurs (haut-fourneau ou aciérie). En effet, dans le prélèvement P9 effectué sous influence de l'aciérie, l'élément Zn est présent dans deux types de particules : des particules riches en fer (8,9% du total des particules) et dans des particules où le zinc est associé au fer et au chlore (1,8%). Comme l'ont montré les analyses des sources (cf. paragraphe 4.3.2), la présence de l'élément Zn, détecté par analyse individuelle, semble indicatrice des rejets de l'aciérie.

La forte proportion de particules riches en fer dans ces trois prélèvements est indicatrice de l'influence du site sidérurgique. De plus, la présence de particules sphériques d'oxydes de fer permet de mettre en évidence sans ambiguïté la contribution des secteurs haut-fourneau et aciérie. La détection du zinc, en plus des sphères, est validée comme traceur de l'aciérie.

Prélèvement sous influence de la station de traitement des co-produits. Les résultats d'analyse individuelle pour ce prélèvement P10 révèlent la présence d'environ 60% de particules contenant du fer dont 14% de particules sont riches en fer. Dans les particules « a-Fe », le fer est majoritairement associé à Ca, S ou encore Si. 17% des particules contiennent l'élément Ca et 18,1% des particules sont constituées des éléments

Al et Si en plus de Ca.

Ce prélèvement est donc caractérisé par une proportion importante de particules contenant du calcium associé ou non à Al et Si soit 35,1% des particules. Une proportion moins élevée de particules riches en fer par rapport aux prélèvements P6 à P9 est également observée.

La figure 5.13 montre les clichés MEB du prélèvement P10. Les particules, y compris celles riches en fer, apparaissent sans forme particulière. De plus, la forme des particules n'est pas spécifique à leur composition chimique.

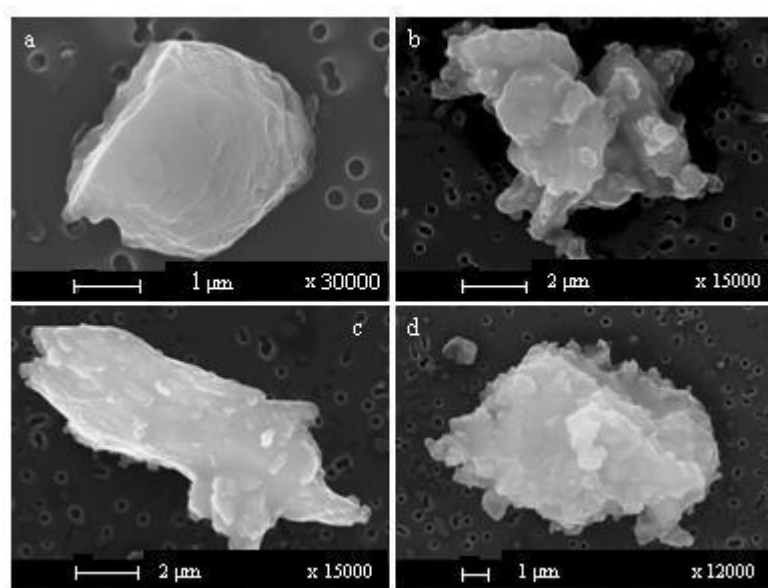


FIG. 5.13 – Clichés MEB de particules collectées sous l'influence de la zone des traitements des co-produits : (a) particule riche en fer ; (b) particule contenant du Ca ; (c) et (d) particules contenant les éléments Ca, Al et Si

L'élément Ca rencontrés dans de nombreuses classes de particules, semble indiquer la contribution de la source « traitement et stockage des co-produits » dans cet échantillon P10. En effet, les résultats de caractérisation de cette source (cf. paragraphe 4.4 ont montré une forte teneur en Ca dans les poussières prélevées. De plus, les particules et notamment celles riches en fer, ne possèdent pas de morphologie spécifique.

Détection des composés présents dans les poussières : Analyse par DRX et spectroscopie IRTF

Le tableau 5.1 résume les phases cristallisées détectées par DRX dans les différents échantillons. Les phases entre crochets correspondent à des phases minoritaires. La figure 5.14 montre le diffractogramme DRX du prélèvement P9 effectué sous influence de l'aciérie, à titre d'exemple pour les prélèvements P7 à P9.

Les diffractogrammes RX obtenus pour ces échantillons de poussières sont moins résolus que ceux obtenus pour l'étude des sources au chapitre 4. Ceci est dû à la plus faible quantité de matière qui est de plus, répartie sur un filtre en fibre de verre. Cependant, des raies de diffraction restent visibles et les diffractogrammes RX peuvent être exploités.

Prélèvement	Phases détectées
P6	absence de raie de diffraction
P7	$\alpha - Fe_2O_3$; $CaCO_3$; Graphite ou Quartz
P8	$\alpha - Fe_2O_3$; Fe_3O_4 ; $CaCO_3$; Graphite ou Quartz ; [NaCl]
P9	$\alpha - Fe_2O_3$; Fe_3O_4 ; $CaCO_3$; Graphite ou Quartz
P10	$CaCO_3$; [$\alpha - Fe_2O_3$]

TAB. 5.1 – Phases cristallisées détectées par DRX

Les diffractogrammes RX des prélèvements P7, P8 et P9 montrent les raies de diffraction correspondant aux phases : hématite, $\alpha - Fe_2O_3$, calcite, $CaCO_3$ et quartz ou graphite. Pour les prélèvements P8 et P9, la raie relative à l'hématite, située à $2\theta = 35,6^\circ$ ($d = 2,692 \text{ \AA}$) est dédoublée et met en évidence la raie caractéristique de la phase magnétite Fe_3O_4 .

L'influence des secteurs haut-fourneau et aciérie est alors mise en évidence par la détection de la magnétite en DRX.

Le spectre IR des poussières des échantillons P7 et P9 (cf. figure 5.15) montrent la présence des oxydes de fer par les bandes situées à 579 cm^{-1} pour la magnétite et par le couple 530 cm^{-1} (masqué par la bande à 579 cm^{-1}) et 470 cm^{-1} pour l'hématite. Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons Fe-O dans les oxydes de fer cités [40, 51].

D'autres bandes sont visibles sur le spectre, celle à 1384 cm^{-1} est caractéristique des ions nitrates. La bande située à 1117 cm^{-1} représente quant à elle les ions sulfates. Les

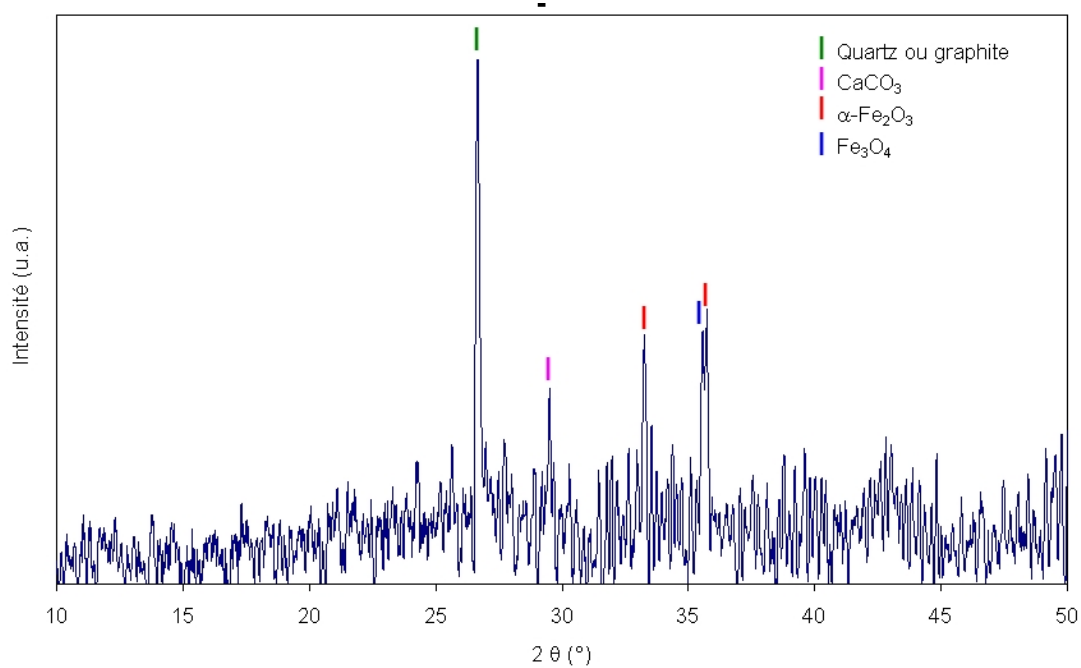


FIG. 5.14 – Diffractogramme DRX du prélèvement P9

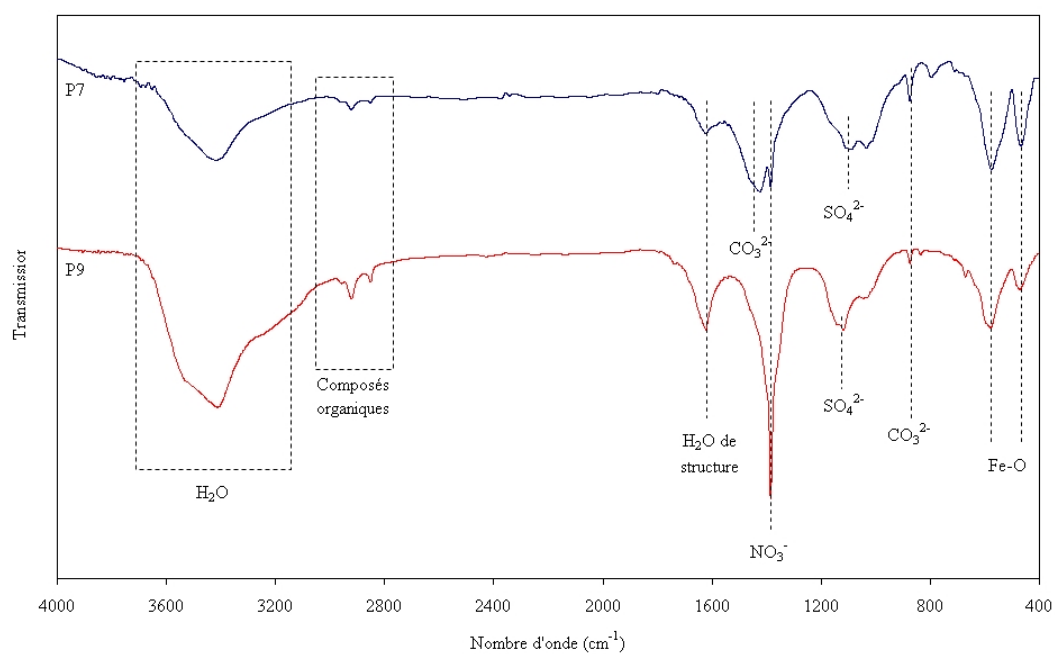


FIG. 5.15 – Spectres IR des prélèvements P7 et P9

deux bandes à 875 et 1450 cm^{-1} sont caractéristiques des ions carbonates dans la calcite.

5.2.2 En milieu urbain sous l'influence du site sidérurgique

Deux prélèvements ont été effectués en milieu urbain, P11 et P12 (cf. carte présentée en figure 5.9) et la contribution du site sidérurgique a été recherchée. A vol d'oiseau, la distance séparant le site sidérurgique du site de prélèvement P11 est d'environ 1,6 km. Quant au prélèvement P12, il a été effectué à environ 4,8 km du site sidérurgique.

La figure 5.16 montre les rétrotrajectoires des masses d'air le jour des prélèvements. Cette figure montre que pour les deux prélèvements, les vents proviennent de la mer du Nord avant de passer au-dessus du site sidérurgique.

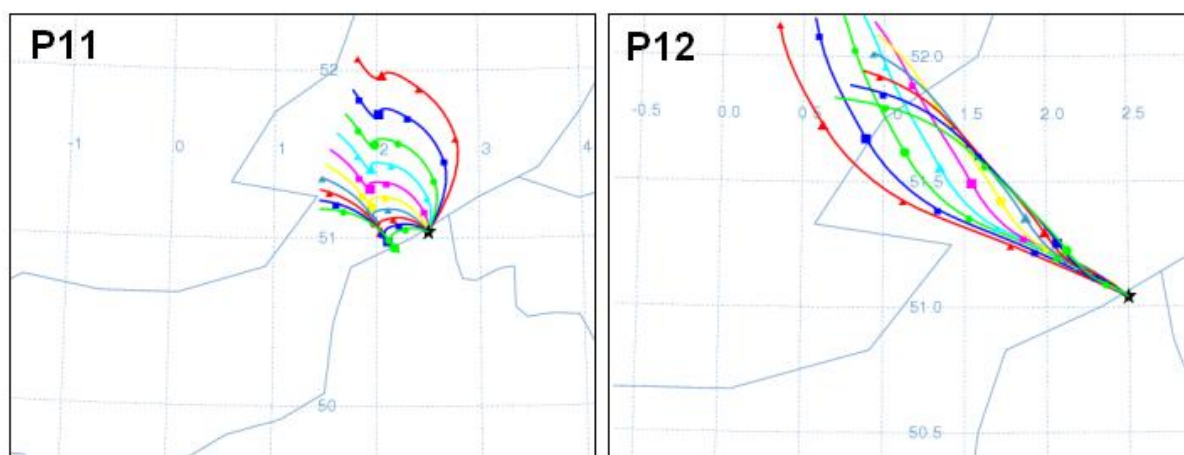


FIG. 5.16 – Rétrotrajectoires des masses d'air calculées selon le modèle HYSPLIT pour la ville de Dunkerque [76]

Analyse individuelle des particules et morphologie par MEB-EDX

L'analyse individuelle des particules dans les poussières collectées en milieu urbain sous l'influence du site sidérurgique (figure 5.17) montre une proportion importante des classes « r-Fe » et « a-Fe ». En effet, pour les poussières du prélèvement P11, 33% des particules sont riches en fer et 13% contiennent du fer associé aux éléments Al, Si, Ca, Na ou S. Tandis que pour les poussières du prélèvement P12, 67% des particules sont riches en fer.

D'après les analyses MEB-EDX, les particules riches en fer collectées lors de ces deux prélèvements, sont majoritairement de forme sphérique. La figure 5.18(a) montre la morphologie de ces particules dans les poussières des échantillons P11 et P12. Ces sphères

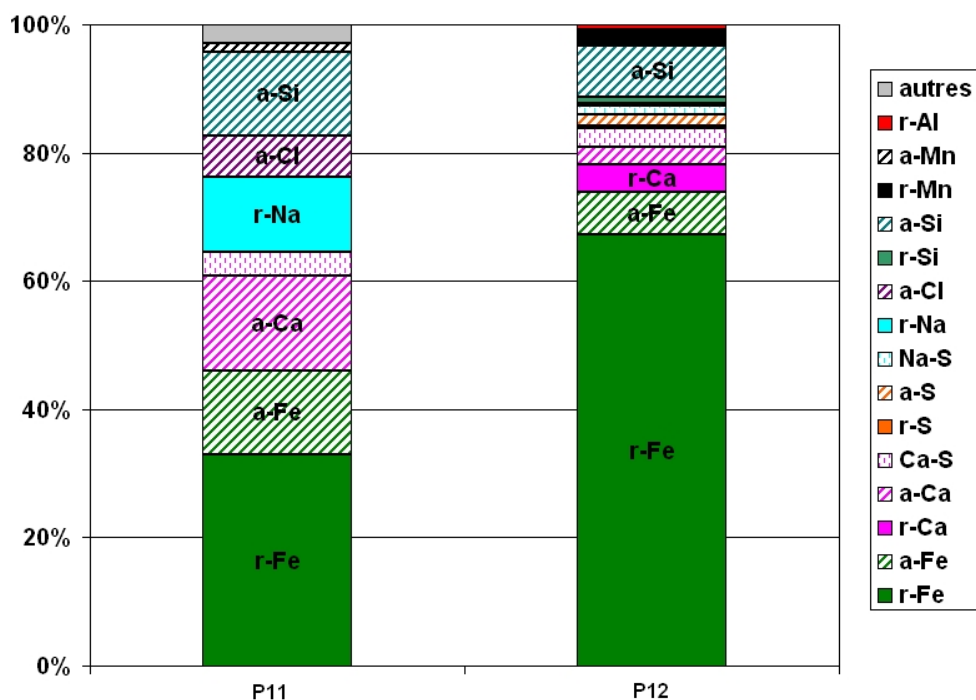


FIG. 5.17 – Résultats d'analyse individuelle des particules des poussières collectées en milieu urbain sous influence industrielle

sont relatives à des oxydes de fer et elles possèdent un diamètre de l'ordre de quelques microns. Parfois sur leur surface, sont agglomérées de plus petites billes d'oxydes de fer.

Ces sphères d'oxyde de fer sont similaires à celles observées sous l'influence directe des unités haut-fourneau et aciérie du site sidérurgique (cf. paragraphe 5.2.1). L'observation de ces sphères indique sans ambiguïté, la contribution de ces secteurs dans les poussières collectées.

Les autres classes de particules relevées pour le prélèvement P11 indiquent plutôt une contribution marine.

En effet, les classes « r-Na » et « Ca-S » indiquent la présence des composés nitrate de sodium, NaNO_3 et gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivement. De plus, la classe « a-Ca » est composée de calcium associé à d'autres éléments tels que Al, Si, Fe ou S.

La morphologie des particules riches en sodium montre qu'elles possèdent des formes géométriques rectangulaires, spécifiques aux sels marins (figure 5.18(c)).

L'absence de la classe « Na-Cl » indique que les sels marins détectés ici sont du type sels marins transformés et ont probablement été transportés sur une longue distance (« long

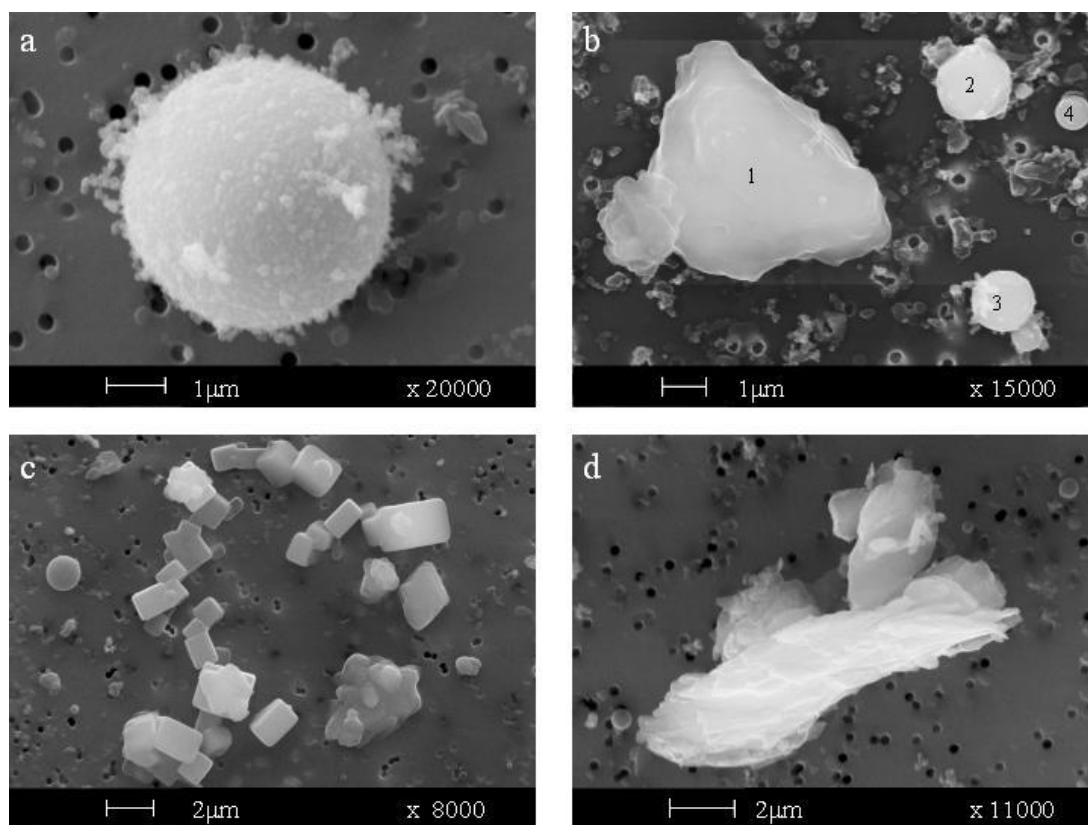


FIG. 5.18 – Clichés MEB des particules collectées lors des prélèvements P11 et P12 : particules (a) riche en fer ; (b) (1) riche en Ca et (2, 3, 4) riches en Fe ; (c) r-Na et (d) Al-Si associé à K-(Fe-Ca-S)

range transport »). Ces différentes classes de particules ont déjà été rencontrées lors de l'étude des poussières atmosphériques constituant le bruit de fond (échantillon P2, paragraphe 5.1).

De plus, dans le prélèvement P11, 13% des particules sont constituées de l'élément Si associé majoritairement à Al mais aussi à Fe ou encore K (classe « a-Si »). Ces particules peuvent avoir une origine naturelle terrestre et peuvent être attribuables à des poussières provenant du réenvol du sol.

Cependant, cette association d'éléments, notamment la présence de fer, n'a pas été mise en évidence dans les poussières caractéristiques du bruit de fond dont les résultats ont été présentés dans la partie 5.1. Il pourrait alors s'agir de particules provenant du réenvol de poussières préalablement déposées sur les routes par exemple.

Les poussières du prélèvement P11 résultent donc d'un mélange de plusieurs contributions : une source locale qui est le secteur haut-fourneau/aciérie du site sidérurgique et une influence marine et continentale située à plus longue distance.

Dans le prélèvement P12, plus de 67% des particules sont riches en fer et principalement de forme sphérique. Ces particules proviennent également du secteur haut-fourneau/aciérie du site sidérurgique. Dans la classe de particules « a-Fe », le fer est associé à Ca ou à Zn, ce qui confirme l'influence du site sidérurgique. En effet, la présence de Zn associé au Fe pourrait même être reliée à la contribution de l'aciérie.

Dans les poussières collectées lors de ces deux prélèvements P11 et P12, une faible proportion de particules riches en manganèse ou contenant du manganèse (classes « r-Mn » et « a-Mn ») a été détectée (1,3% pour P11 et 2,7% pour P12). De telles particules ne sont pas attribuables à l'activité du site sidérurgique d'Arcelor car elles n'ont pas été détectées lors de l'étude des émissions de poussières à la source (chapitre 4). Cependant, à l'ouest du site d'Arcelor se trouve une usine de ferromanganèse qui peut être à l'origine du rejet de telles poussières [94].

Détection des composés chimiques par DRX et spectroscopie IR

La figure 5.19 montre les diffractogrammes RX relatifs aux poussières des prélèvements P11 et P12.

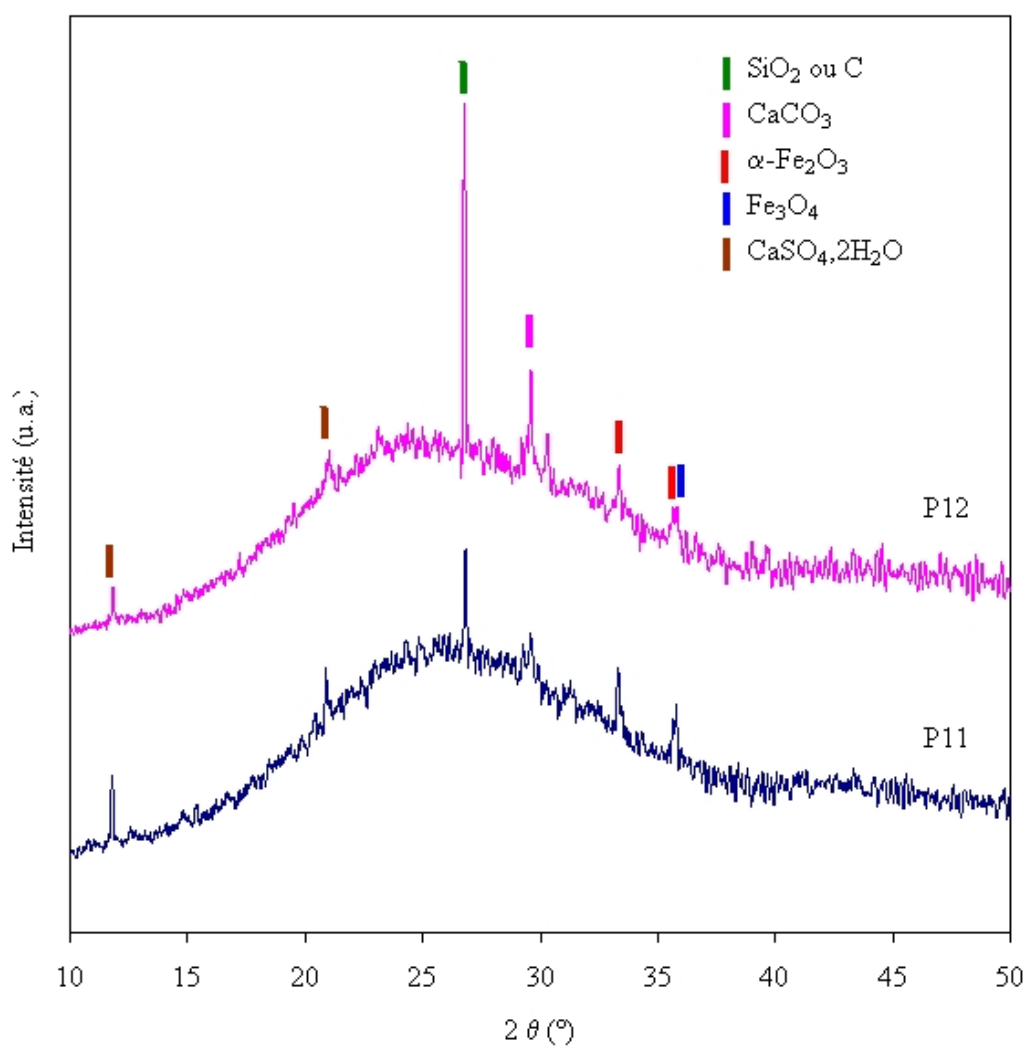


FIG. 5.19 – Diffractogrammes RX des poussières collectées en milieu urbain sous influence du site sidérurgique (P11 et P12).

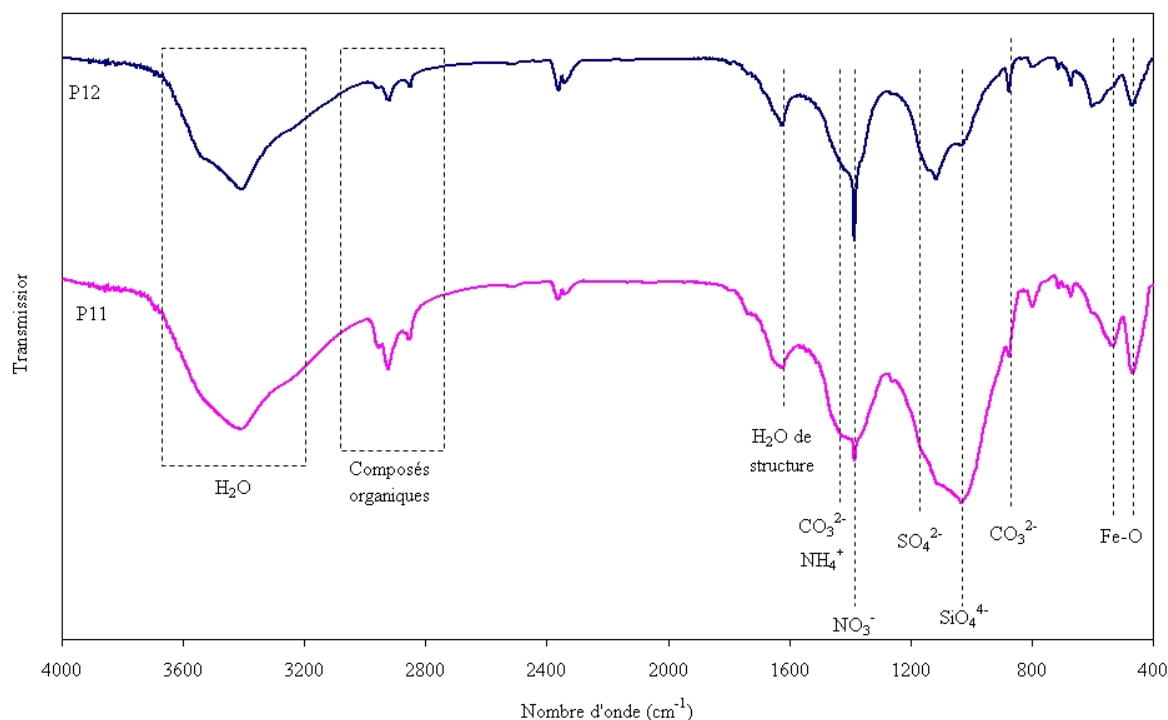


FIG. 5.20 – Spectres IR des poussières collectées en milieu urbain sous influence du site sidérurgique (P11 et P12).

Ces deux diffractogrammes possèdent un profil similaire et les mêmes phases cristallographiques y sont détectées. Les composés principalement détectés sont le graphite ou le quartz avec la raie principale situé à $2\Theta = 26^\circ$ ($d = 3,434 \text{ \AA}$) (fiche JCPDS n°75-2078 pour le graphite ou 46-1045 pour le quartz), le gypse (33-0311), la calcite (05-0586). Les oxydes de fer hématite (33-0664) et magnétite (19-0629) sont également mis en évidence par les raies situées à 33° ($d = 2,702 \text{ \AA}$) et 35° ($d = 2,692 \text{ \AA}$).

La figure 5.20 montre les spectres IR pour ces deux mêmes échantillons.

Sur ces spectres, le gypse est mis en évidence par les bandes situées à 1622, 1114 et 670 cm^{-1} . La calcite est également détectée, les bandes caractéristiques de ce composé sont localisées à 1450 et 875 cm^{-1} . De plus, les bandes situées vers 530 cm^{-1} et 467 cm^{-1} sont relatives aux vibrations des liaisons Fe-O dans les oxydes de fer, hématite et magnétite [40, 51].

Ces résultats confirment bien la présence des composés détectés par DRX. De plus, la présence de formes ioniques a pu être mise en évidence à partir du spectre IR [91].

En supplément sur les spectres de ces deux échantillons de poussières, la présence de nitrates a été mise en évidence par la bande à 1384 cm^{-1} [78]. Les ions silicates, SiO_4^{4-}

ont également été détectés par le couple de bandes 1030 et 798 cm^{-1} .

5.3 Analyse par RPE des poussières collectées dans l'environnement

La figure 5.21 représente les spectres RPE enregistrés à la température ambiante (T_A , courbes foncées) et à la température de l'azote liquide (T_{LN} , courbes claires) pour les échantillons de poussières prélevées dans l'environnement sous influence marine (P1) et sous influence urbaine (P5), mais aussi autour du site sidérurgique, sous l'influence du parc de stockage des minerais de fer (P7) et du secteur haut-fourneau/aciérie (P9). Les spectres P11 et P12 correspondent aux poussières prélevées en milieu urbain sous l'influence du site sidérurgique.

La table 5.2 regroupe les paramètres RPE de chaque spectre représenté sur la figure 5.21.

Prélèvement	T_A		T_{LN}		$Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$
	g	ΔH_{pp}	g	ΔH_{pp}	
P1	2,071	435 G	2,299	1368 G	0,9
P5	2,084	564 G	2,161	957 G	1,5
P7	2,11	343 G	2,21	589 G	< 0,5
	2,19	517 G	2,47	1020 G	≈ 1
P9	2,187	429 G	2,334	675 G	1,4
P11	2,188	389 G	2,380	564 G	1,4
P12	2,172	470 G	2,333	711 G	0,6

TAB. 5.2 – Paramètres RPE pour les échantillons prélevés dans l'environnement

Les différents signaux présentés sur la figure 5.21 sont caractérisés par une valeur de facteur g comprise entre 2,07 et 2,19 à la température ambiante et leur largeur crête-à-crête est comprise entre 343 et 564 Gauss. A la température de l'azote liquide, le signal est déplacé vers des valeurs de g plus élevées ($2,16 < g < 2,40$) et il s'élargit ($950 \text{ G} < \Delta H_{pp} < 1368 \text{ G}$). Ces signaux peuvent être attribués à des espèces paramagnétiques non diluées dans une matrice et indiquent généralement la présence d'espèces paramagnétiques

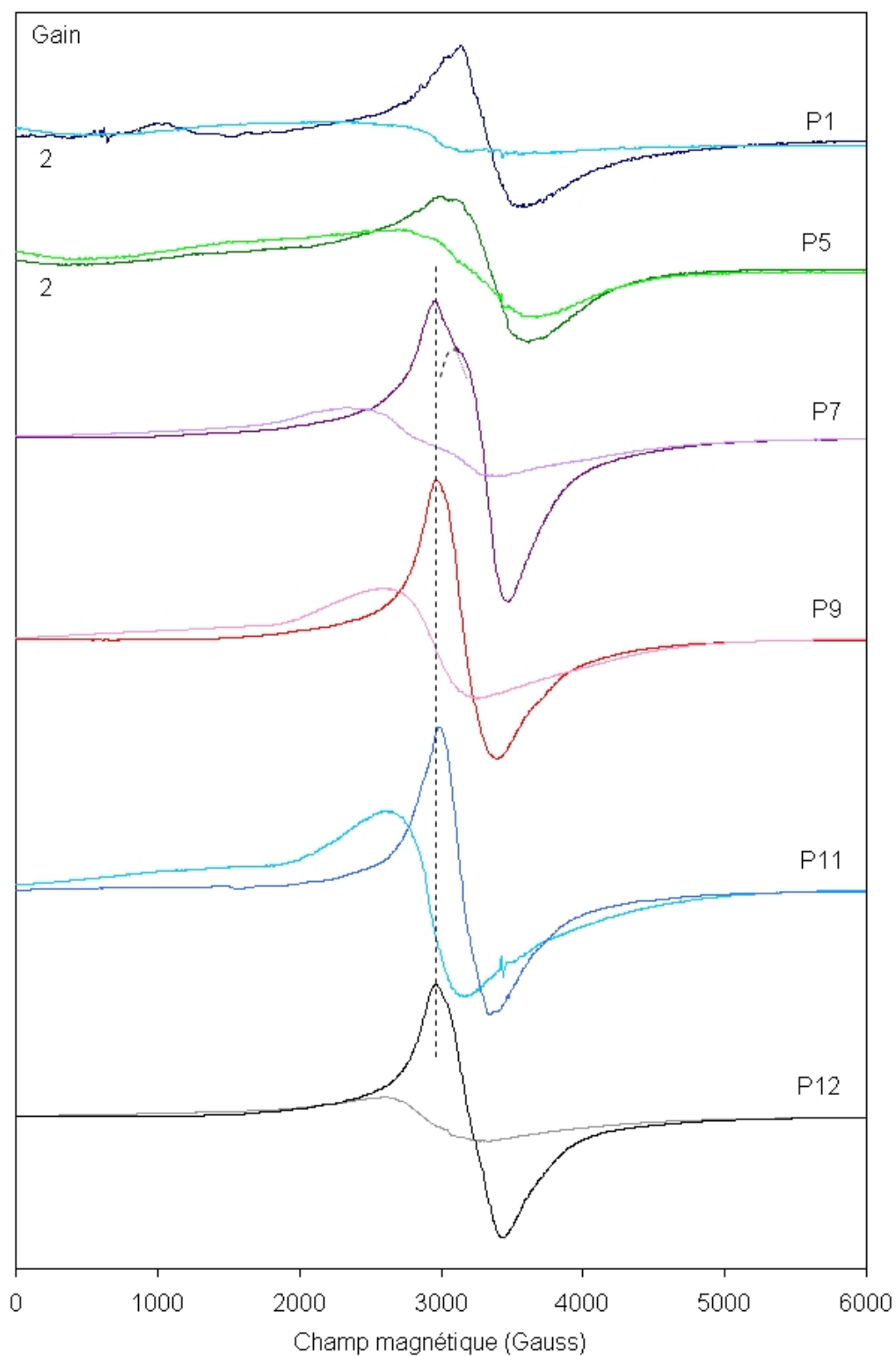


FIG. 5.21 – Spectres RPE enregistrés à température ambiante et à température de l'azote liquide des poussières prélevées dans l'environnement

agglomérées [55].

S'agissant de prélèvements dans l'environnement, différents ions de métaux de transition pourraient expliquer l'obtention de tels signaux. Pour autant, dans une étude précédente menée au laboratoire par Ledoux et al. [72, 26] une bonne corrélation a été trouvée entre l'intensité du signal large RPE obtenu à T_A et la teneur en fer dans les échantillons, déterminée par analyse élémentaire. Nous nous sommes donc basés sur ces acquis pour attribuer ces signaux à des espèces Fe^{3+} agglomérées interagissant entre elles ou avec d'autres espèces paramagnétiques telles que Mn^{2+} , Cr^{3+} ou Cu^{2+} .

Les spectres RPE des échantillons de poussières P1 et P5, soit sous influence marine et continentale respectivement, présentent des signaux à T_A dont g est proche de 2,08 et de largeur ΔH_{pp} proche de 500 G. Les valeurs du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ différent pour ces échantillons (cf. table 5.2). Sous des influences marines et urbaines, des fluctuations de ce rapport ont précédemment été constatées à Dunkerque. Une tendance s'était dégagée néanmoins avec statistiquement l'obtention de rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ proches ou supérieurs à 1,5. Les particules provenant de ces secteurs seraient composées en partie de clusters d'ions Fe^{3+} . En tenant compte des données d'analyse individuelle des particules, de tels clusters pourraient être rencontrés dans chacune des classes contenant l'élément Fe, que ce soit les classes « r-Fe » ou « a-Fe », cette dernière contenant majoritairement les éléments Fe, S et Si. Comme cela a été présenté, les particules contenant le fer sont susceptibles d'évoluer dans l'atmosphère sous l'effet de l'humidité ambiante mais aussi sous l'action de composés comme le dioxyde de soufre (cf. partie 5.1, figure 5.7). Ainsi, par exemple, des particules d'oxydes de fer cristallisé sont susceptibles de devenir hydratées ou d'interagir avec des espèces sulfates au cours de leur transport dans l'atmosphère. Ces transformations peuvent avoir des conséquences sur la valeur du rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$. En effet, des particules d'oxyde de fer cristallisés sont plutôt caractérisées par un rapport inférieur à 1, tandis qu'une hydratation ou une sulfatation de l'oxyde de fer tendra à rompre partiellement les arrangements antiferromagnétiques et favoriser de nouvelles interactions entre espèces Fe^{3+} , donnant lieu à la détection de clusters avec $Ns(T_{LN})/Ns(T_A) \geq 1,5$.

Abordons à présent les échantillons collectés sous l'influence directe du site industriel (échantillons P7 et P9). Comme l'a montré l'étude MEB-EDX, l'échantillon P7 intègre deux contributions : des particules de minerais et des émissions du secteur haut-fourneau

et l'échantillon P9, l'influence de l'aciérie. Il est très net que les signaux détectés sont très intenses pour ces deux prélèvements. Pour l'échantillon P7, le spectre à T_A est constitué par au moins deux signaux. Pour le premier signal, les paramètres valent $g = 2,11$ et $\Delta H_{pp} = 343\text{G}$. L'intensité de ce signal diminue fortement à T_{LN} et le rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ est dans ce cas inférieur à 1. Les espèces responsables de ce signal présentent un comportement antiferromagnétique. Le second signal est caractérisé par $g = 2,19$ et est facilement repérable par $g_{ext} = 2,35$. Ce signal intense est ainsi décalé vers des valeurs de champ magnétique plus faible en comparaison avec le premier signal. Cette observation a également été faite pour les particules de source du secteur haut-fourneau ; c'est pourquoi la détection de ce signal pourrait être corrélée à la présence de particules sphériques émises depuis cette unité du site.

Pour l'échantillon P9 (influence aciérie), le spectre obtenu correspond à la superposition de différents signaux, mais une prédominance du signal caractérisé par $g = 2,19$, peut être constatée. Ces observations tendent à confirmer que les particules sphériques riches en fer, issues d'un procédé à très haute température, contribuent à l'obtention de ce signal RPE.

Les échantillons P11 et P12, correspondant aux prélèvements à 1,6 et 4,8 km du site sidérurgique, ont également été étudiés par RPE. Leurs spectres correspondent aussi à une superposition de plusieurs signaux, mais le signal intense et prédominant à T_A est ici aussi, le signal obtenu pour des particules sphériques émises depuis les secteurs haut-fourneau et aciérie (cf. table 5.2 et figure 5.21). Rappelons également que la présence de ces particules dans les prélèvements P11 et P12 a bien été démontrée par MEB-EDX.

A ce stade, nous avons voulu vérifier quelles avaient été les caractéristiques des signaux RPE obtenus pour d'autres secteurs de vent à Dunkerque. Ce travail a été mené précédemment au laboratoire par Ledoux [72]. La figure 5.22 présente les spectres RPE de particules collectées à Dunkerque selon différents secteurs de vent. L'allure des spectres obtenus varie beaucoup d'un échantillon à l'autre et une augmentation de l'intensité des signaux RPE avait été constatée pour les particules provenant du secteur industriel, sans néanmoins avoir possibilité de suggérer quel était le type de particules à l'origine de ces signaux.

Sur cette figure, nous pouvons proposer a posteriori qu'un spectre intense obtenu pour l'échantillon « industrie 1 », caractérisé par deux signaux dont $g = 2,19$ et $g = 2,15$

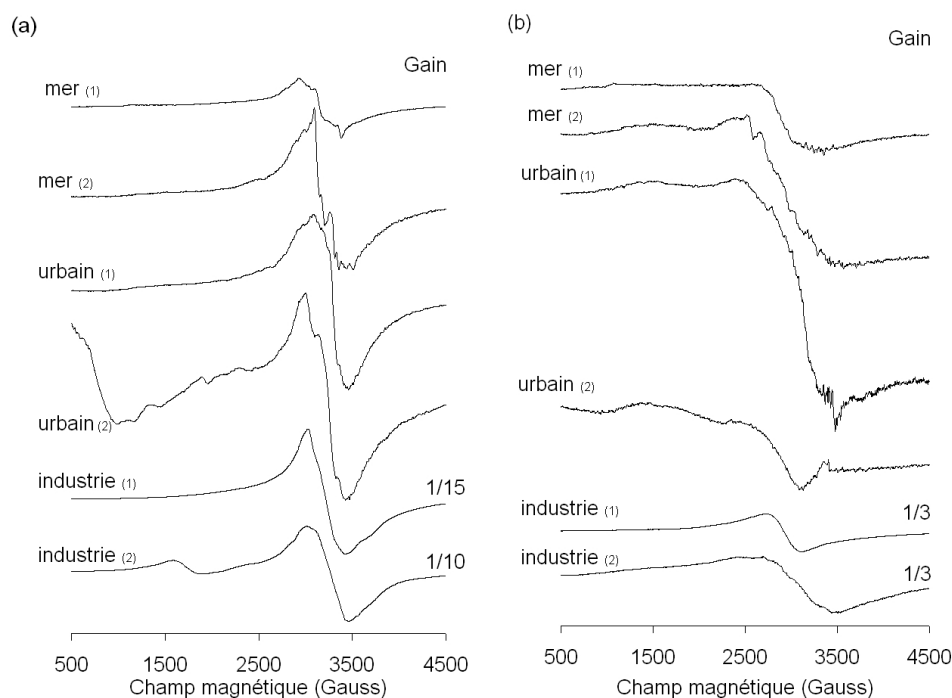


FIG. 5.22 – Spectres RPE enregistrés à (a) T_A et (b) T_{LN} des particules collectées à Dunkerque selon diverses influences [72]

correspond à une influence du secteur haut-fourneau/aciérie.

L'exploitation de signaux larges de Résonance Paramagnétique Electronique reste délicate mais comme le proposent Duttine et al. [74], une représentation des différences observables par RPE, permettant de mieux distinguer la provenance des échantillons, a été envisagée.

Il peut s'agir, comme le montre la figure 5.23, de la représentation de l'intensité des signaux RPE en fonction de leur valeur de g . Il en ressort que suivant les influences considérées, hors influence sidérurgique, les signaux constituant le bruit de fond sont distribués sur la partie inférieure de cette représentation car les concentrations en fer sont dans ce cas relativement faibles. Cependant, les valeurs de g peuvent varier car les interactions entre espèces Fe^{3+} peuvent être différentes selon l'origine des particules.

Sous l'influence sidérurgique, l'intensité des spectres RPE est plus élevée. De plus, il semble que l'influence du secteur haut-fourneau/aciérie se distingue par l'obtention de signaux caractérisés par des valeurs de facteur g proches de 2,19.

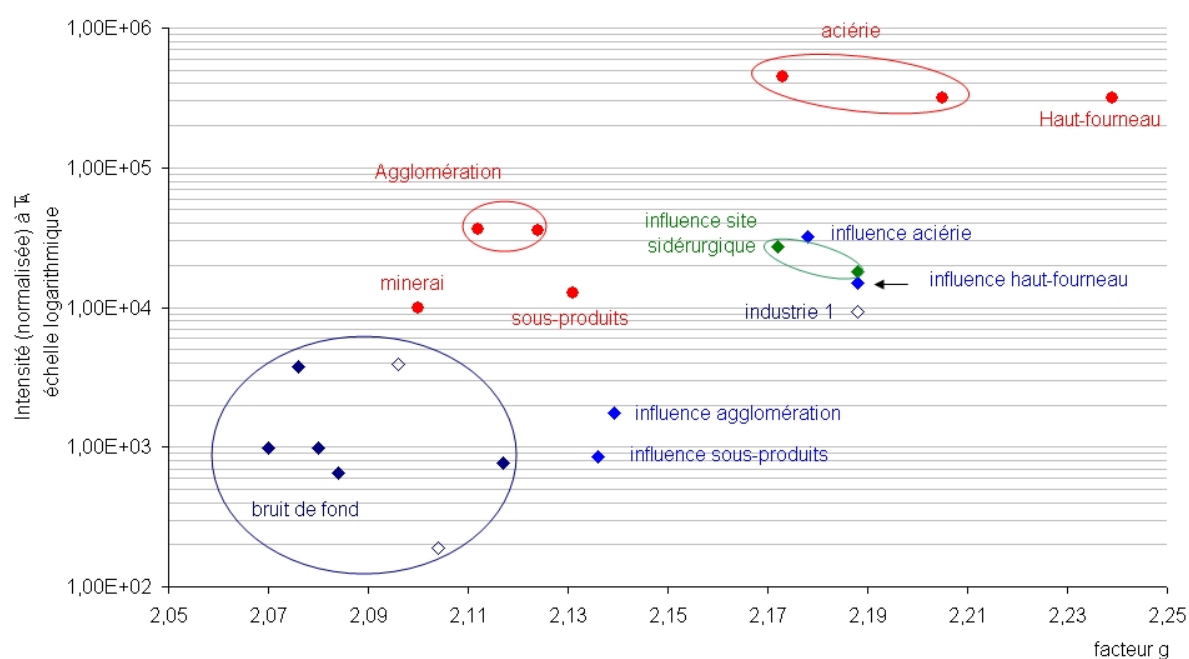


FIG. 5.23 – Intensité normalisée des spectres RPE, relevée à T_A (échelle logarithmique) en fonction du facteur g . Les points rouges correspondent à des poussières de sources, les bleus et verts à des poussières prélevées dans l'environnement.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été axé sur l'analyse physico-chimique et spectroscopique de particules émises dans l'atmosphère depuis le site sidérurgique Arcelor de Dunkerque.

L'étude a été essentiellement focalisée sur la caractérisation de l'élément fer et une approche multi-techniques a été retenue de façon à retirer des paramètres physico-chimiques utilisables comme traceur de source d'émission de particules dans l'atmosphère.

En premier lieu, les techniques physico-chimiques choisies pour la caractérisation des poussières atmosphériques, ont été appliquées à l'étude des différents oxydes de fer susceptibles d'être rencontrés dans l'environnement, c'est-à-dire : la ferrihydrite, la goethite, la magnétite, et au composé résultant de leur oxydation thermique : l'hématite.

Les caractéristiques spectroscopiques recueillies pour ces solides ont ensuite été considérées comme des références (chapitre 3), notamment en constituant un support à l'interprétation des observations faites pour les poussières prélevées sur le site sidérurgique et en environnement (chapitres 4 et 5).

Ainsi, des informations sur les interactions entre espèces Fe^{3+} mais également sur les propriétés magnétiques de ces solides ont été obtenues par résonance paramagnétique électronique.

Les phases ferrihydrite, goethite et hématite présentent un comportement antiferromagnétique propre à chacune de ces phases mais aussi dépendant de leur degré de cristallinité. La magnétite et les solides contenant de la magnétite présentent un comportement ferromagnétique. Les composés ayant des propriétés ferrimagnétiques sont caractérisés par des signaux légèrement décalés vers les champs magnétiques faibles, mais par un rapport $Ns(T_{LN})/Ns(T_A)$ supérieur à celui des solides présentant des propriétés antiferromagnétiques.

Les caractéristiques des émissions particulières des unités du site sidérurgique Arcelor de Dunkerque ont été mises en évidence dans une deuxième partie de ce travail. Ainsi, des particules provenant du parc de stockage des matières premières, des secteurs agglomération des minerais et fonte, et de la station de traitements des co-produits ont été caractérisées par une approche multi-techniques. Des caractéristiques spécifiques à chacune de ces sources ont été mises en évidence. La possibilité de retenir ces paramètres comme traceur de source a été validée à partir des prélèvements effectués à proximité des installations considérées.

Ainsi, les particules de minerais susceptibles d'être émises dans l'atmosphère correspondent essentiellement à des particules d'hématite, de forme anguleuse et présentant des propriétés antiferromagnétiques.

Dans les émissions des cheminées des chaînes d'agglomération des minerais, les types de particules sont variés : fines particules de minerais de fer, d'agents de mélange contenant Ca, Al et Si mais la présence des éléments K et Cl dans une forte proportion de particules constitue une observation caractéristique.

Le secteur intégrant les hauts-fourneaux mais aussi l'aciérie, est responsable de l'émission de particules riches en fer de forme sphérique pouvant s'agglomérer entre elles. Il s'agirait de sphères de magnétite superficiellement oxydée en hématite, résultant de la condensation du fer ayant subi un traitement à très haute température.

Ces particules donnent lieu à la détection de signaux RPE déplacés vers des valeurs de champ magnétique faibles et présentant une forte intensité. Cette dernière caractéristique dépend certainement des conditions thermodynamiques très particulières rencontrées dans le procédé fonte.

Au niveau de l'aciérie, il a été montré par analyse individuelle des particules que du zinc est incorporé dans ces sphères riches en fer.

Enfin, la station de traitement des co-produits est caractérisée par une forte proportion de particules contenant du calcium, que ce soit sous forme de particules riches en calcium, ou dans laquelle il est associé à d'autres éléments Fe, Si, Al, S. Ces types de particules ont pu être différenciés de la charge particulaire constituant le bruit de fond dans le

bassin dunkerquois. En effet, la fraction inorganique de ces poussières est constituée essentiellement, de sels marins, de sels marins transformés, d'aluminosilicates et de silicates, lorsqu'elles sont prélevées sous influence marine ou côtière. Par ailleurs, les poussières provenant de la ville sont plutôt constituées de particules riches en soufre, de silicates et d'alumino-silicates et de sulfate de calcium.

Que les particules proviennent du milieu côtier ou marin ou du milieu urbain, des particules riches en fer y sont détectées. Cependant, ces particules possèdent des caractéristiques différentes par rapport à celles des particules émises depuis le site sidérurgique.

Une contribution du site sidérurgique dans les prélèvements de particules effectués jusqu'à près de 5 km du site a été révélée. Ces observations ont montré que le type de particules typiquement retrouvé correspondrait aux sphères d'oxydes de fer (α -Fe₂O₃ et Fe₃O₄) caractérisant le secteur haut-fourneau/aciérie. Les émissions de ce secteur correspondraient plus globalement à des émissions diffuses. L'influence des cheminées d'agglomération serait moins systématiquement détectée dans l'environnement. S'agissant d'un rejet canalisé, les retombées de cette source s'effectueraient plutôt sur une zone plus restreinte traversée par le panache de cette cheminée et dépendant plus fortement des conditions de vent et de pression atmosphérique.

En perspective à ce travail, il serait intéressant d'étendre ce type d'études à l'échelle du bassin dunkerquois afin d'avoir de manière générale une bonne connaissance des caractéristiques des particules d'origine industrielle. Outre le complexe sidérurgique, Dunkerque héberge d'autres sites industriels (cimenterie, métallurgie, pétrochimie, ...) également responsables de l'émission de poussières dans l'atmosphère.

Cette démarche s'avère importante afin de s'assurer que des paramètres proposés comme traceur d'une source en particulier ne sont pas rencontrés pour une autre source émettrice implantée dans le bassin dunkerquois.

Ce travail a également indiqué que la présence de certains types de particules résultaient d'interactions hétérogènes avec différents composés gazeux (SO₂, NO_x). Ces phénomènes, reliés à la réactivité des particules, laisse entrevoir des études en laboratoire de compréhension sur les interactions gaz-particules dans l'atmosphère.

Bibliographie

- [1] Kouimtzis T. and Samara C. *Airbone particulate matter*. Springer, 1995.
- [2] Claes M., Gysels K., Van Grieken R., and Harrison R.M. *Atmospheric Particles*. John Wiley and Sons Ltd., 1998.
- [3] Levy J.I., Hammit J.K., and Spengler J.D. Estimating the mortality impacts of particulate matter : what can be learned from between-study variability ? *Environmental Health Perspectives*, 108 :109–117, 2000.
- [4] Spurny K.R. On the physics chemistry and toxicology of ultrafine antropogenic atmospheric aerosols (uaaa) : new advances. *Toxicology Letters*, 97 :253–261, 1998.
- [5] Diociaiuti M., Balduzzi M., De Berardis B., Cattani G., Stacchini G., Ziemacki G., Marconi A., and Paoletti L. The two PM(2.5) and PM-2.5-10) coarse fractions : evidence of different biological activity. *Environnmental Research*, 86 :254–262, 2001.
- [6] Popescu M., Blanchard J.M., and Carré J. *Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels*. Tec and Doc, 1998.
- [7] Ebert M., Weinbruch S., Hoffmann P., and Ortner H.M. Chemical characterization of north sea aerosol particles. *Journal of aerosol Science*, 31 :613–632, 2000.
- [8] de Hoog J., Osan J., Szaloki I., Eyckmans K., Worobiec A., Ro C.-U., and Van Grieken R. Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual particles above the North Sea. *Atmospheric Environment*, 39 :3231–3242, 2000.
- [9] Bruynseels F., Storms H., Van Grieken R., and Van Der Auwera. Characterization of North Sea aerosols by individual particle analyses. *Atmospheric Environment*, 22(11) :2593–2602, 1988.
- [10] Van Malderen H., Rojas C., and Van Grieken R. Characterization of individual giant aerosol particles above the North Sea. *Environmental Science and Technology*, 26(4) :750–756, 1992.

- [11] Moreno T., Jones T.P., and Richards R.J. Characterization of aerosol particulate matter from urban and industrial environments : example from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of the Total Environment*, 334-335 :337–346, 2004.
- [12] Sammut M.L., Noack Y., and Rose J. Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions : A multi-technical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 88 :239–242, 2006.
- [13] Van Gulijk C., Marijnissen J.C.M., Makkee M., Moulijn J.A., and Schmidt-Ott A. Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor : performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *Aerosol Science*, 35 :633–655, 2004.
- [14] Zhuang H., Chan C.K., Fang M., and Wexler A.S. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33 :4223–4233, 1999.
- [15] Riontino C., Sabbioni C., Ghedini N., Zappiaa G., Gobbi G., and Favoni O. Evaluation of atmospheric deposition on historic buildings by combined thermal analysis and combustion techniques. *Thermochimica Acta*, 321 :215–222, 1998.
- [16] Böke H., Göktürk E.H., Caner-Saltik E.N., and Demirci S. Effect of airborne particle on SO_2 -calcite reaction. *Applied Surface Science*, 140 :70–82, 1999.
- [17] Rodriguez-Navarro C. and Sebastian E. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *The Science of the Total Environment*, 187 :79–91, 1996.
- [18] Mori I., Nishikawa M., and Iwasaka Y. Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere. *the Science of the Total Environment*, 224 :87–91, 1998.
- [19] Sedlak D.L. and Hoigné J. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27 :2173, 1993.
- [20] U.S. Environmental Protection Agency. *Air quality data for metals from the National Air Surveillance Network*, 1979.
- [21] Kopcewicz B. and Kopcewicz M. Iron-containing atmospheric aerosols. *Hyperfine Interactions*, 111 :179–187, 1998.

- [22] Hoffmann P., Dedik A.N., Ensling J., Weinbruch S., Weber S., Sinner T., Gütlich P., and Ortner H.M. Speciation of iron in atmospheric aerosol samples. *Journal of Aerosol Science*, 27(2) :325–337, 1996.
- [23] Machemer S.D. Characterization of airborne and bulk particulate from iron and steel manufacturing facilities. *Environmental Science and Technology*, 38 :381–389, 2004.
- [24] site internet de la chambre des commerces et d’industries, www.nordpasdecalsais.cci.fr.
- [25] Direction Régionale de l’Industrie, de la Recherche et de l’Environnement (DRIRE). *Industrie au Regard de l’Environnement*, 2005.
- [26] Ledoux F., Zhilinskaya E., Courcot D., Aboukaïs A., and Puskaric E. EPR investigation of iron in size segregated atmospheric aerosols collected at Dunkerque, Northern France. *Atmospheric Environment*, 38 :1201–1210, 2004.
- [27] Ledoux F., Courcot L., Courcot D., Aboukaïs A., and Puskaric E. A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France. *Atmospheric Research*, 82 :633–642, 2006.
- [28] Ledoux F., Laversin H., Courcot D., Courcot L., Zhilinskaya E.A., Puskaric E., and Aboukaïs A. Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources. *Atmospheric Research*, 82 :622–632, 2006.
- [29] Miller J.D., Kelly A., and Milne F.W. Changes in rainfall chemistry and airborne particulates during a period of major local industrial change. *The Science of the Total Environment*, 262 :137–145, 2000.
- [30] Umbria A., Galan M., Munoz M.J., and Martin R. Characterization of atmospheric particles : analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmosfera*, 191-206, 2004.
- [31] Konarski P., Iwanejko I., Mierzejewska A., and Diduszko R. Morphology of working environment microparticles. *Vacuum*, 63(4) :679–683, 2001.
- [32] Prati P., Putti P., Zucchiatti A., Lucarelli F., and Mando P.A. Study of particulate emissions near a steel plant in Genova by continuous sampling and PIXE hourly analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 150 :428–432, 1999.
- [33] Oravijärvi K., Timonen K. L., Wiikinkoski T., Ruuskanen A. R., Heinänen K., and J. Ruuskanen. Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works. *Atmospheric Environment*, 37 :1013–1022, 2003.

- [34] Mamane Y., Willis R.D., and Conner T.L. Evaluation of computer-controlled scanning electronic microscopy applied to an ambient urban aerosol sample. *Aerosol Science Technology*, 34 :97–107, 2000.
- [35] Whilliamson G.K. and Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1 :22–31, 1953.
- [36] Weber S., Hoffmann P., Ensling J., Dedik A.N., Weinbruch S., Miehe G., Gütlich P., and H.M. Ortner. Characterization of iron compounds from urban and rural aerosol sources. *Journal of Aerosol Science*, 31(8) :987–997, 2000.
- [37] Dedik A. N., Hoffmann P., and Ensling J. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(14) :2545–2548, 1992.
- [38] Stipp S.L.S., Hansen M., Kristensen R., Hochella Jr. M.F., Bennedsen L., Dideriksen K., Balic-Zunic T., Léonard D., and Mathieu H.-J. Behaviour of fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology*, 190 :321–337, 2002.
- [39] Seehra M.S., Roy P., Raman A., and Manivannan A. Structural investigations of synthetic ferrihydrite nanoparticles doped with Si. *Solid State Communications*, 130 :597–601, 2004.
- [40] Cornell R.M. and Schwertmann U. *The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH, 2003.
- [41] Guskos N., Papadopoulos G.J., Likodimos V., Patapis S., Yarmis D., Przepiera A., Przepiera K., Majszczyk J., Typek J., Wabia M., Aidinis K., and Drazek Z. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments : hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin*, 37 :1051–1061, 2002.
- [42] Yordanov N.D., Veleva B., and Christov R. EPR study of aerosols with carbonaceous products in the urban air. *Applied Magnetic Resonance*, 10 :439–445, 1996.
- [43] Valenzuela M.A, Bosch P., Jiménez-Becerrill J., Quiroz O., and Paez A.I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148 :177–182, 2002.
- [44] Hellgardt K. and Chadwick D. Transformations of ferrihydrite during calcination and sulphidation. *Catalysis Today*, 49 :79–86, 1999.

- [45] Weckler B. and Lutz H.D. Lattice vibration spectra. Part XCV. infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (a), akaganéite (b), lepidocrocite (g) and feroxyhite (d). *European Journal of Solid State in Inorganic Chemistry*, 35 :531–544, 1998.
- [46] Oliveira A., Marchetti G., and Do Carmo Rangel M. The effect of the starting material on the thermal decomposition of iron hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 :233–240, 2003.
- [47] Mitov I., Paneva D., and Kunev B. Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxydes. *Thermochimica Acta*, 386 :179–188, 2002.
- [48] Schwertmann U., Friedl J., and Stanjek H. From Fe(III) ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209 :215–223, 1999.
- [49] Zhao J., Huggins F.E., Feng Z., Lu F.L., Shah N., and Huffman G. P. Structure of a nanophase iron oxide catalyst. *Journal of Catalysis*, 143(2) :499–509, 1993.
- [50] Ruan H.D., Frost R.L., Klopogge J.T., and Duong L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation : III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A*, 58 :967–981, 2002.
- [51] Ellid M.S., Murayed Y.S., Zoto M.S., Music S., and Popovic S. Chemical reduction of hematite with starch. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258 :299–305, 2003.
- [52] Narasimhan B.R.V., Prabhakar S., Manohar P., and Gnanam F.D. Synthesis of gamma ferric oxide by direct thermal decomposition of ferrous carbonate. *Materials Letters*, 52 :295–300, 2002.
- [53] Santhosh Kumar M., Schwidder M., Grünert W., and Brückner A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts : new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of Catalysis*, 227 :384–397, 2004.
- [54] Carbone C., Di Benedetto F., Marescotti P., Sangregorio C., Sorace L., Lima N., Romanelli M., Lucchetti G., and Cipriani C. Natural Fe-oxide and -oxyhydroxide nanoparticles : an EPR and SQUID investigation. *Mineralogy and Petrology*, 85 :19–32, 2005.

- [55] Berger R., Kliava J., Yahiaoui E-M., Bissey J-C., Zinsou P., and Beziade P. Diluted and non-diluted ferric ions in borate glasses studied by electron paramagnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18 :151–163, 1995.
- [56] Weber R.T. *WIN-EPR SIMFONIA manual, ver. 1.2; Bruker Instruments, INC.* Billerica, MA,, 1995.
- [57] Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A., and Lynn J.W. Neutron scattering and magnetic studies of ferrihydrite nanoparticles. *Physical Review B*, 61(5) :3513–3518, 2000.
- [58] Néel L. *Journal of Physical Society of Japan*, 17 :676, 1962.
- [59] Griscom D.L. Ferromagnetic resonance of fine grained precipitates in glass : a thumbnail review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42 :287–296, 1980.
- [60] Zhilinskaya E. A., Delahay G., Mauvezin M., Coq B., and Aboukaïs A. EPR investigation of Fe-exchanged Beta-Zeolithes. *Langmuir*, 19 :3596–3602, 2003.
- [61] Hseih C.T., Huang W.L., and Lue J.T. The change from paramagnetic resonance to ferromagnetic resonance for iron nanoparticles made by the sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 :733–741, 2002.
- [62] Gopal N.O., Narasimhulu K.V., and Rao J.L. Optical absorption, EPR, infrared and Raman spectral studies of clinocllore mineral. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 :1887–1893, 2004.
- [63] Laboratoire Interdisciplinaire en Sciences de l’Environnement, Laboratoire de Catalyse et Environnement, Centre Commun de Mesure de l’Université du Littoral - Côte d’Opale. *Convention Sollac Atlantique - ULCO : Echantillonnage, analyse et caractérisation de particules émises dans l’atmosphère : rejets diffus et canalisés.*, mars 2004.
- [64] Legodi M.A., de Waal D., Potgieter J.H., and Potgieter S.S. Technical note rapid determination of CaCO_3 in mixtures utilising FT-IR spectroscopy. *Minerals Engineering*, 14(9) :1107–1111, 2001.
- [65] Lanas J. and Alavrez J.I. Dolomitic limes : evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta*, 43 :1–12, 2004.
- [66] De Oliveira E.F. and Hase Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide. *Vibrational Spectroscopy*, 25 :53–56, 2001.

- [67] Nassrallah-Aboukaïs N., Boughriet A., Fischer J.C., Wartel M., Langelin H.R., and Aboukaïs A. Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu^{2+} and Mn^{2+} ions interacting as probe with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(17) :3211–3216, 1996.
- [68] Biasi R.S. and Grillo M.L.N. Influence of manganese concentration on the ESR spectrum of Mn^{2+} in CaO. *Journal of Alloys and Compounds*, 282 :5–7, 1999.
- [69] Biasi R.S. and Grillo M.L.N. Influence of manganese concentration on the ESR spectrum of Mn^{2+} in $Ca(OH)_2$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 :1905–1907, 1999.
- [70] Van Wieringen J.S. Paramagnetic resonance of divalent manganese incorporated in various lattices. *Discussions Faraday Society*, 19 :118, 1955.
- [71] Lide D.R. *Handbook of chemistry and physics, 77th edition*. CRC Press, 1996-1997.
- [72] Ledoux F. *Les aérosols particuliers atmosphériques sur le Dunkerquois : caractérisations chimiques, physiques, spectroscopiques et évaluation de leur toxicité*. PhD thesis, Université du Littoral - Côte d'Opale - France, 2003.
- [73] Saikia N.J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., Saikia P.C., and Borthakur P.C. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*, 24 :93–103, 2003.
- [74] Duttine M., Villeneuve G., Poupeau G., Rossi A.M., and Scorzelli R.B. Electron spin resonance of Fe^{3+} ion in obsidians from Mediterranean islands. application to provenance studies. *Journal of non-crystalline solids*, 323 :193–199, 2003.
- [75] Griscom J. Electron spin resonance in glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 40 :211–272, 1980.
- [76] Draxler R.R. and Rolph G.D. HYSPLIT HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory. NOAA Air Ressources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
- [77] Bondarenko I., Treiger B., Van Grieken R., and Van Espen P. IDAS : a Windows based software package for cluster analysis. *Spectrochimica acta Part B*, 51 :441–456, 1996.
- [78] Bellamy L.J. *The infrared spectra of complex molecules*. Methuen and co LTD, 1964.

- [79] Van Malderen H., De Bock L., Injuk J., Xhoffer Ch., and Van Grieken R. North Sea aerosol characterization by single particle analysis techniques. *Progress in Belgian oceanographic research, January 21-22*, 119-135, 1993.
- [80] Podkrajsek B., Grgic I., and Tursic J. Determination of sulfur oxides formed during the S(IV) oxidation in the presence of iron. *Chemosphere*, 49 :271–277, 2002.
- [81] Grgic I. and Bercic G. A simple kinetic model for autooxidation of S(IV) oxides catalyzed by iron and/or manganese ions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39 :155–170, 2001.
- [82] Esbert R.M., Diaz-Pache C.M., Grossi C.M., Alonso F.J., and Ordaz J. Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y Leon, Spain). *Atmospheric Environment*, 35 :441–452, 2001.
- [83] Chen Y., Shah N., Huggins F.E., and Huffman G.P. Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 40 :651–663, 2006.
- [84] Ledoux F., Bouhsina S., Courcot L., Courcot D., Garçon G., Shirali P., Aboukaïs A., and Puskaric E. Atmospheric aerosols behaviour at an industrial area in northern France. *Proceedings of the Third International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, Istanbul - Turkey, 26-30 September*, 1 :83–92, 2005.
- [85] Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., and Trancoso M.A. Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability : evaluation of road re-suspended dust contribution. *Atmospheric Environment*, 40 :2058–2067, 2006.
- [86] Wang H. and Shooter D. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand. *Science of Total Environment*, 340 :189–198, 2005.
- [87] Paoletti L., De Berardis B., Arrizza L., Passacantando M., Inglessis M., and Mosca M. Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM_{2.1} in Rome : a study by SEM and XPS. *Atmospheric Environment*, 37 :4869–4879, 2003.
- [88] Whitby K.T. Physical characterization of aerosols. *Methods and standards for environmental measurement. Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, 464 :165–172, 1977.

- [89] Smith D.J.T., Harrison R.M., Luhana L., Pio C.A., Castro L.M., Tariq M.N., Hayat S., and Quaraishi T. Concentrations of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in Lahore, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 30(23) :4031–4040, 1996.
- [90] Khalili N.R., Scheff P.A., and Holsen T.M. Pah fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highways tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29 :533–542, 1995.
- [91] Tsai Y.I. and Kuo S-C. Development of DRIFT spectroscopy for the rapid characterization aerosols. *Atmospheric Environment*, 40(10) :1781–1793, 2006.
- [92] Dei L., Mauro M., and Bitossi G. Characterisation of salt efflorescences in cultural heritage conservation by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 317 :133–140, 1998.
- [93] Kirchner U., Vogt R., Natzeck C., and Goschnick J. Single particle MS, SNMS, SIMS, XPS, and FTIR spectroscopic analysis of soot particles during the AIDA campaign. *Aerosol Science*, 34 :1329–1346, 2003.
- [94] Laversin H., Courcot D., Ledoux F., Courcot L., Zhilinskaya E.A., Cazier F., Boushina S., Desmonts T., Aïssi F., Puskaric E., and Aboukaïs A. Investigation of atmospheric particles sources in urban and industrialized area at Dunkerque, France. In *Proceedings of the Third International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, volume 1, pages 700–709, Istanbul - Turkey, 26-30 September 2005.

Annexe A

Résultats d'analyse individuelle des poussières prélevées dans l'environnement

Prélèvement P1

Composés présents						Abondance
S(10)	Na(20)	Si(41)			Al(14)	14,2%
	Na(40)		Cl(57)			11,8%
S(44)				Ca(52)		9,5%
S(9)		Si(43)		Fe(8)	Al(26)	9,0%
S(9)				Fe(89)		8,2%
S(33)	Na(24)			Ca(37)		6,2%
S(35)	Na(35)			Ca(21)		6,0%
S(12)		Si(78)				5,3%
S(29)	Na(53)					4,5%
S(12)	Na(36)		Cl(41)	Ca(8)		4,1%
	Na(96)					4,0%
S(53)						3,8%
S(10)	Na(31)				Fe(42)	3,2%
S(13)		Si(10)	Cl(20)	Ca(44)		3,1%
S(10)		Si(12)			Fe(60)	2,8%
S(37)		Si(15)		Ca(29)		2,6%
S(22)				Fe(26)	V(46)	0,9%
			Cl(92)			0,6%

Prélèvement P2

Composés présents					Abondance	
Fe(89)	Ca(55)	S(45)			30,2%	
	Ca(32)	S(30)	Na(22)		9,5%	
	Ca(49)	S(45)			9,4%	
					7,8%	
			Al(34)	Si(53)	7,7%	
Fe(5)		S(7)	Na(15)	Al(15)	Si(43)	6,4%
		S(9)	Na(43)	Al(8)	Si(22)	5,8%
		S(8)	Na(87)			4,5%
		S(24)	Na(62)			4,3%
				Si(89)	4,0%	
	Ca(68)	S(18)				2,9%
	Ca(33)	S(27)		Al(10)	Si(23)	2,8%
		S(96)				2,7%
Fe(45)		S(12)			Si(10)	2,1%

Prélèvement P3

Composés présents							Abondance
Si(63)	Al(36)						23,1%
		S(47)	Ca(53)				13,6%
				Fe(94)			6,8%
Si(60)	Al(23)						6,8%
Si(42)	Al(22)	S(16)	Ca(15)				5,7%
				Na(42)		Cl(34) K(20)	5,7%
Si(93)							5,6%
Si(20)		S(37)	Ca(38)				5,4%
Si(45)	Al(23)			Na(24)			4,9%
		S(23)	Ca(33)	Na(38)			4,2%
Si(9)			Ca(78)				4,1%
Si(19)		S(12)	Ca(9)		Fe(52)		3,7%
Si(15)	Al(8)	S(14)	Ca(10)	Na(28)			3,0%
				Na(94)			3,0%
Si(31)	Al(66)						1,8%
		S(31)		Na(69)			1,6%
		S(100)					0,6%
					Ti(94)		0,5%

Prélèvement P4

Composés présents						Abondance
Fe(97)						24,2%
Fe(7)	Al(18)	Si(49)			K(4)	13,1%
					Na(76)	11,7%
			Ca(55)	Cl(35)		11,1%
Fe(45)	Al(8)	Si(13)	Ca(15)			8,9%
Fe(76)		Si(5)				8,8%
				Cl(57)	Zn(19)	6,4%
Fe(44)					Na(46)	4,0%
			Ca(51)	S(44)		3,7%
Fe(10)	Al(11)	Si(15)	Ca(35)	S(9)		3,7%
Mélange						3,0%
				Cl(26)	Mn(59)	1,3%

Prélèvement P5

Composés présents						Abondance
Fe(96)						19,9%
	S(62)	Ca(38)				15,6%
			Al(36)	Si(51)	K(10)	13,6%
	S(46)	Ca(50)				10,2%
	S(55)	Ca(35)			K(10)	6,8%
	S(35)	Ca(26)		Si(25)		5,7%
	S(10)		Al(17)	Si(42)		5,6%
Fe(41)					Na(28) Zn(16)	4,4%
				Si(83)		4,3%
	S(28)	Ca(26)			Na(34)	3,6%
	S(70)					1,4%
					Cl(87)	1,9%
Fe(30)	S(32)	Ca(15)				2,9%
		Ca(61)				2,1%
					Na(65)	1,8%

Prélèvement P6

Composés présents										Abondance
Fe(52)	Ca(9)	Si(12)		K(12)	Al(18)					12,3%
Fe(19)	Ca(19)	Si(14)	Cl(13)	K(10)	Al(11)	S(14)				9,8%
Fe(100)										9,1%
Fe(35)	Ca(12)	Si(12)	Cl(11)	K(6)	Al(13)	S(11)				8,4%
Fe(23)	Ca(30)	Si(10)	Cl(10)			S(22)				6,2%
Fe(51)	Ca(15)	Si(13)	Cl(7)			S(13)				5,1%
Fe(58)	Ca(8)	Si(13)	Cl(16)							5,1%
Fe(86)	Ca(14)									4,9%
Fe(75)	Ca(8)		Cl(11)							4,7%
Fe(73)	Ca(7)	Si(19)								4,5%
Fe(21)	Ca(15)	Si(12)	Cl(11)	K(7)	Al(8)	S(10)	Mg(13)			4,5%
Fe(21)	Ca(11)	Si(25)	Cl(11)	K(10)	Al(15)					4,4%
Fe(37)	Ca(11)	Si(14)	Cl(13)	K(10)	Al(15)					4,4%
Fe(29)	Ca(12)	Si(9)	Cl(11)	K(7)		S(11)				3,7%
Fe(13)	Ca(8)	Si(5)	Cl(17)	K(12)	Al(11)			Pb(36)		3,4%
Fe(23)	Ca(40)	Si(12)	Cl(11)	K(7)						3,2%
	Ca(37)	Si(9)	Cl(16)			S(27)				2,0%
Fe(46)	Ca(9)	Si(9)	Cl(7)				Mg(23)			1,9%
Fe(63)	Ca(6)							Cu(26)		1,7%
Fe(18)			Cl(75)							0,5%

Prélèvement P7

Composés présents						Abondance
Fe(94)	Ca(2)	Si(3)				29,8%
Fe(96)						16,5%
Fe(84)	Ca(5)		S(3)			12,6%
Fe(63)	Ca(6)	Si(17)		Al(8)		8,3%
Fe(23)	Ca(66)	Si(6)				5,7%
Fe(43)	Ca(32)	Si(10)	S(12)			5,4%
Fe(7)	Ca(86)	Si(4)				4,9%
Fe(72)	Ca(16)	Si(8)				4,5%
Fe(25)	Ca(10)	Si(33)		Al(15)	Mg(9)	4,1%
Fe(16)	Ca(48)	Si(25)				3,8%
Fe(10)	Ca(7)		S(35)		K(18)	1,8%
Fe(39)			S(35)		K(18)	1,4%
	Ca(47)		S(48)		K(18)	1,3%

Prélèvement P8

Composés présents							Abondance
Fe(98)							54,8%
Fe(85)	Si(4)	Ca(5)					14,2%
Fe(70)	Si(7)	Ca(6)					9,2%
Fe(5)	Si(36)	Ca(33)	Al(10)	S(4)	Cl(3)	Mg(5)	4,1%
Fe(24)	Si(11)	Ca(34)	Al(5)	S(16)	Cl(5)		4,0%
Fe(55)	Si(8)	Ca(24)	Al(4)	S(3)			4,0%
Fe(5)	Si(7)	Ca(80)		S(2)			3,7%
Fe(9)	Si(44)	Ca(3)	Al(21)			K(5)	3,1%
	Si(16)		Al(79)				1,5%
	Si(87)						0,9%
					Cl(93)		0,3%

Prélèvement P9

Composés présents						Abondance
	Fe(99)					61,1%
Zn(21)	Fe(78)					8,9%
	Fe(10)	Ca(49)	S(41)			8,6%
	Fe(21)	Ca(29)	S(13)	Si(10)	Al(7)	7,4%
	Fe(64)	Ca(16)	S(11)			6,0%
	Fe(15)	Ca(5)		Si(34)	Al(17)	3,2%
	Fe(61)				Na(35)	2,9%
Zn(60)	Fe(18)				Cl(14)	1,8%

Prélèvement P10

Composés présents						Abondance
	Ca(25)	S(12)	Si(23)	Al(16)	Mg(12)	12,0%
Fe(90)						11,6%
	Ca(44)	S(28)	Si(28)			11,6%
Fe(55)	Ca(21)	S(24)				11,3%
Fe(46)	Ca(14)	S(19)	Si(20)			11,0%
Fe(26)	Ca(25)	S(18)	Si(20)			9,3%
Fe(73)		S(27)				6,4%
	Ca(31)	S(22)	Si(24)	Al(24)		6,1%
Fe(28)	Ca(17)	S(17)	Si(18)	Al(20)		4,9%
Fe(52)	Ca(22)		Si(26)			4,3%
	Ca(64)	S(36)				4,2%
Fe(76)	Ca(24)					2,4%
			Si(59)	Al(22)		2,0%
Fe(28)	Ca(7)	S(17)	Si(8)		Zn(30)	1,6%
	Ca(65)		Si(35)			1,2%